Année 1969

N° d'ordre 517
N° - CNRS AO 2989

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES-SCIENCES

Mention "Sciences Appliquées"

par

Pierre COUDERC

Ingénieur-Chimiste E.S.C.M.

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES ET PHYSIQUES DES CHARBONS MINÉRAUX ET CHARBONS ACTIFS MINÉRAUX NOUVELLE MÉTHODE DE DÉTERMINATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 28 mars 1969 devant la Commission d'Examen :

MM.	J. BYE	Président
	H. BENOIT	Examinateurs
	J. B. DONNET	
	M. LETORT	

Année 1969

N° d'ordre 517
N° - CNRS AO 2989

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES-SCIENCES

Mention "Sciences Appliquées"

par

Pierre COUDERC

Ingénieur-Chimiste E.S.C.M.

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES ET PHYSIQUES DES CHARBONS MINÉRAUX ET CHARBONS ACTIFS MINÉRAUX NOUVELLE MÉTHODE DE DÉTERMINATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 28 mars 1969 devant la Commission d'Examen :

MM.	J. BYE	Président
	H. BENOIT	Examinateurs
	J. B. DONNET	
	M. LETORT	

UNIV.
LEIDEN

UNIVERSITE DE STRASBOURG

FACULTE DES SCIENCES

Doyen : Professeur J.H. VIVIEN

Doyens Honoraires : A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE, G. MILLOT

Professeurs Honoraires : P. DE BEAUCHAMP, L. BOISSELET, H. CARTAN, G. CERF, C. CHABAUTY, A. CHRETIEN, J. DENY, Ch. EHRESMANN, M. FRECHET, Mle S. GILLET, A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, L. NEEL, Ch. SADRON, E. TERROINE, R. THIRY, H. VILLAT, H. WEISS, Et. WOLFF, J. YVON.

Maître de Conférences Honoraire : R. WEIL.

Professeurs :

H.J. MARESQUELLE	T.	Biologie végétale
A. ROUSSEL	T.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions
H. FORESTIER	T.	Chimie générale
J. ROTHE	T.	Physique du Globe
P. LACROUTE	T.	Astronomie
J.H. VIVIEN	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale
A. MAILLARD	T.	Physicochimie du Pétrole
S. GORODETZKY	T.	Physique générale et Physique nucléaire
L. SACKMANN	T.	Mécanique des Fluides
J. BYE	T.	Chimie Physique
R. LOMBARD	T.	Chimie organique
Mle M. PEREY	T.	Chimie nucléaire
S. GOLDSZTAUB	T.	Minéralogie et Pétrographie
P. JOLY	T.	Biologie générale
H. BENOIT	T.	Physicochimie macromoléculaire
P. CUER	T.	Physique générale et physique corpusculaire
G. MILLOT	T.	Géologie et Paléontologie
R. LECOLAZET	T.T.P.	Physique du Globe
H. SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie
R. ROHMER	T.	Chimie minérale
Mle A. GAGNIEU	T.T.P.	Botanique
S. NIKITINE	T.	Physique générale

STUTINSKY	T.	Physiologie générale
B. WURTZ	T.T.P.	Chimie biologique
J. BRENET	T.	Electrochimie
G. OURISSON	T.T.P.	Chimie
A. COCHE	T.T.P.	Physique nucléaire
R. CERF	T.	Physique générale
J. FRENKEL	T.T.P.	Mathématiques
P. TAGLANG	T.	Physique
J.P. LONCHAMP	T.T.P.	Physique
A. DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie
J.B. DONNET	T.T.P.	Chimie Physique
R. ARMBRUSTER	T.T.P.	Physique
A. ROCHE	T.T.P.	Physique du Globe
L. HIRTH	T.	Microbiologie
A. SIGOT	P.S.C.	Zoologie
J. COGNE	T.T.P.	Géologie
A. FUCHS	T.	Mécanique rationnelle
A. GALLMANN	T.T.P.	Physique
P. MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.P. EBEL	T.	Chimie biologique
J. PARROD	T.T.P.	Chimie
R. WEY	T.T.P.	Chimie
Mme D. MAGNAC	T.T.P.	Physique
M. DAUNE	P.S.C.	Physique
J.P. ADLOFF	T.T.P.	Chimie nucléaire
D. BERNARD	T.T.P.	Méthodes mathématiques de la physique
M. ZISMAN	T.T.P.	Mathématiques
E. DANIEL	T.	Physique expérimentale
P. CHEVALLIER	T.	Physique
J. GREMILLARD	T.T.P.	Mécanique des Fluides
P. CARTIER	T.	Mathématiques
G. REEB	T.	Topologie
F. NORGUET	T.	Analyse supérieure
R. CHAUVIN	T.	Psychophysiologie
J. WUCHER	P.S.C.	Physique
Mme M. BRINI	P.S.C.	Chimie
G. PERNY	P.S.C.	Physique
R. BARO	P.S.C.	Physique
H. DURANTON	P.S.C.	Botanique
R. WEISS	T.T.P.	Chimie
P. FEDERLIN	T.T.P.	Chimie
J. LERAY	P.S.C.	Physique
J.P. SCHWING	P.S.C.	Chimie
M. SIESKIND	P.S.C.	Physique
G. MONSONEGO	T.	Physique théorique
P. GABRIEL	T.T.P.	Mathématiques
C. WIPPLER	T.	Physicochimie des Hauts Polymères industriels

P.A. MEYER	T.T.P. Mathématiques
G. WEILL	P.S.C. Physique
J.M. BLOCH	T. Chimie
A. CLAUSS	P.S.C. Chimie
E. FOLLENIUS	P.S.C. Zoologie
J. LUCAS	P.S.C. Géologie
G. GLAESER	T. Mathématiques
J.J. THIEBOLD	P.S.C. Biologie animale
J.H. WEIL	P.S.C. Chimie Biologique
D. FOATA	P.S.C. Mathématiques

Professeurs Associés :

S.R. DE GROOT	Physique
R. MARCHESSAULT	Physicochimie macromoléculaire
G. LUMER	Mathématiques
R. MORIARTY	Chimie organique
J. AUSLANDER	Physique corpusculaire

Maîtres de Conférences :

H. DANAN	Physique
Mme WINTER Ch.	Physique
J.P. EBERHART	Minéralogie
Mme D. CAGNIANT	Chimie
X. FERNIQUE	Mathématiques
J. STREITH	Chimie
F. GAUTIER	Physique propédeutique
G. SUTTER	Physique électronique
J.L. VERDIER	Mathématiques
J.M. LEHN	Chimie
Cl. ROBERT	Physique
Mr. LACROUTE	Biologie végétale
M. GOUNOT	Botanique
J. PRADINES	Mathématiques
A. GIRARDIE	Biologie animale
F.BECKER	Physique mathématique
J. DEHAND	Chimie minérale
Cl. GODBILLON	Mathématiques
M. KAROUBI	Mathématiques
A. MIGNOT	Mathématiques appliquées

Maîtres de conférences Associés :

V. AVANISSIAN	Mathématiques

Secrétaire : G. SAINT-PE

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552713_0006

A mes parents

A ma femme

A ma fille

A mon Maître

Monsieur le Professeur Jean Baptiste DONNET

en témoignage de mon profond respect

et de ma vive gratitude

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie-Physique de l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse.

Que Monsieur le Professeur Jean-Baptiste DONNET trouve ici l'expression de ma profonde et respectueuse gratitude pour la bienveillance avec laquelle il a guidé mes recherches, ainsi que pour les nombreux conseils et suggestions qu'il n'a cessé de me donner pendant toute la durée de mes recherches.

Je remercie également Monsieur Van der PLAS, Docteur-Ingénieur et Chef de Service à la K.E.M.A. (Pays-Bas), Monsieur CHICHE, Chef du Groupe Recherches Fondamentales au CERCHAR, Monsieur LESPINASSE, Maître de Conférences à l'I.N.S.A., ainsi que Monsieur PAPIRER, Chargé de recherches au C.N.R.S., pour l'intérêt constant qu'ils ont porté à mes recherches, pour leurs remarques et encouragements qui m'ont été très utiles dans la poursuite de ce travail.

Celui-ci a pu être réalisé grâce à l'appui matériel des Houillères du Bassin du Nord et Pas-de-Calais. J'adresse mes plus vifs remerciements à la Direction Générale de la Société et en particulier à Messieurs SCRIVENER, Chef du Service Recherches Chimie et SCARTAZZINI, Chef du Centre de Recherches de Mazingarbe, tous deux actuellement à la Société Chimique des Charbonnages, pour le bienveillant intérêt qu'ils m'ont toujours témoigné.

Je remercie très sincèrement Monsieur GELDREICH (Docteur-Ingénieur), Monsieur STADELMANN (Technicien), Madame EINHORN et Monsieur ECKHARDT (Microscopie électronique) ainsi que Mademoiselle BALTZER (Secrétaire) dont l'aide et le dévouement m'ont été précieux.

Il m'est très agréable de remercier ici tous mes amis du laboratoire pour les services rendus.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Messieurs les Professeurs H. BENOIT, J. BYE et J.B. DONNET, ainsi qu'à Monsieur LETORT, Membre de l'Académie des Sciences et Directeur Scientifique du Centre d'Etudes et de Recherches des Charbonnages de France, pour m'avoir fait l'honneur d'examiner cette thèse.

INTRODUCTION

L'une des principales caractéristiques des charbons minéraux est leur texture poreuse, c'est-à-dire leur morphologie interne ou leur porosité. En général les substances solides et principalement les produits carbonés contiennent des espaces lacunaires qui peuvent avoir des formes très diverses crevasses, pores simples ou ramifiés, cavités ouvertes ou fermées, etc... Il convient alors de décrire ces discontinuités de façon aussi précise que possible, en essayant de déterminer leur nature, leur forme, leurs dimensions et leur distribution à l'intérieur du solide.

Dans le cas des charbons minéraux qui ont fait l'objet de nos recherches, l'étude de la porosité est rendue difficile par le fait que ces discontinuités sont généralement de très faibles dimensions. En effet, les charbons résultent d'une suite de transformations qui, à partir de substances carbonées de nature le plus souvent complexe, ont conduit à un matériau hétérogène dont l'élément principal est le carbone. Or ces transformations naturelles s'accompagnent d'un dégagement, à travers toute la masse du solide, de produits volatils dont les dimensions moléculaires sont de quelques angströms (hydrogène, oxyde de carbone, anhydride carbonique, méthane, eau, etc...). Il en résulte une porosité extrêmement fine qui est à l'origine de certaines des propriétés propres aux charbons minéraux.

Par carbonisation, on obtient un coke de houille qui représente sans aucun doute le cas le plus complexe.En effet, aux difficultés inhérentes à une porosité ultra-fine du matériau de départ, viennent s'ajouter l'influence des facteurs qui interviennent au cours de la pyrogénation : nature de la houille, teneur en oxygène, conditions de la carbonisation parmi lesquelles il faut citer la plus haute température atteinte durant le traitement (HTT), la vitesse de chauffage et à un degré moindre, la durée du maintien à la HTT.

De façon schématique on peut répartir les charbons minéraux en trois grandes classes d'après l'évolution de leur texture en fonction de la HTT : celle-ci pouvant atteindre des températures (environ 3 000° C) bien supérieures à celles généralement utilisées dans la pratique (1 000 à 1 200° C).

Les houilles jeunes, infusibles et riches en oxygène, conduisent à des cokes peu graphitables, à pores très fins dont la surface interne reste importante même aux plus hautes températures.

Les charbons dits cokéfiants forment un groupe homogène caractérisé par une fusion franche entre 380 et 500° C. Bien qu'importante pour les cokes de basses températures, la porosité se ferme si la température augmente, puis disparaît totalement du fait de la graphitation.

Le troisième groupe est celui des charbons maigres et des anthracites (c'est-à-dire des charbons à faible teneur en matières volatiles) ; ils se comportent de façon analogue aux houilles jeunes jusque vers 2 000° C, mais l'existence dans ces charbons d'une structure partiellement orientée explique une graphitation rapide au-delà de cette température.

Une application très importante des carbones non graphitables (charbons de bois, de noix de coco, de sucre, de certains cokes de houille, etc...) sont les charbons actifs. Ces produits représentent les corps les plus poreux que l'on sache préparer ; ils possèdent une capacité exceptionnelle d'adsorption mise à profit dans de nombreuses applications lorsqu'il s'agit de retenir une substance diluée dans un milieu liquide ou gazeux.

Les charbons actifs, dont la fabrication sera décrite ultérieurement, sont obtenus soit par gazéification à la vapeur d'eau ou au gaz carbonique, soit par traitement chimique au chlorure de zinc ou à l'acide phosphorique. Ils sont caractérisés par une surface interne considérable qui, dans certains cas, peut dépasser 1 500 m^2/g.

De façon générale, la surface des charbons et des charbons actifs est recouverte d'un ensemble de fonctions chimiques principalement oxygénées présentant un caractère soit acide soit basique. Ces fonctions chimiques jouent un rôle non négligeable au cours de la gazéification et contribuent pour une part, au moins, à la texture finale d'un charbon actif.

Dans le but de mieux connaître l'influence des facteurs qui interviennent tout au long de l'activation, nous nous proposons, dans cette étude, de suivre étape par étape, l'évolution de la texture et des propriétés chimiques d'un charbon minéral soumis à une suite de traitements permettant sa transformation progressive en charbon actif.

Le plan suivi dans la présente étude est le suivant :

PLAN

Ière PARTIE : PREPARATION ET PROPRIETES CHIMIQUES DES ECHANTILLONS

Chapitre I : Préparation des échantillons

Chapitre II : Etude des fonctions de surface

IIème PARTIE : PROPRIETES PHYSIQUES DES ECHANTILLONS

Chapitre III : Etude de la porosité par microscopie électronique

Chapitre IV : Appareillage utilisé pour l'étude de l'adsorption des gaz

Chapitre V : Adsorption de l'hélium par les surfaces solides à température ambiante

Chapitre VI : Etude de la texture poreuse par adsorption de gaz

IIIème PARTIE : CONCLUSION

- Appendice
- Références bibliographiques
- Table des matières

I° PARTIE

PREPARATION ET PROPRIETES CHIMIQUES

DES ECHANTILLONS

CHAPITRE I

PREPARATION DES ECHANTILLONS

I) GENERALITES SUR LA FABRICATION DES CHARBONS ACTIFS

La fabrication de substances carbonées douées d'un fort pouvoir adsorbant est connue depuis fort longtemps. Depuis des siècles, les charbons actifs sont utilisés pour décolorer des liquides et purifier l'eau.

De nos jours, pour les besoins de l'industrie chimique, les charbons actifs ont pris une place relativement importante et ont des applications aussi nombreuses que variées : purification des eaux, adsorption des gaz, pharmacologie, obtention de vides poussés, etc... ; de nombreux ouvrages leur sont consacrés parmi lesquels on peut citer celui d'HASSLER (1).

Pour l'obtention des charbons actifs, les techniques préconisées comportent généralement deux étapes : la carbonisation de la matière première qui a pour effet d'éliminer les produits volatils de façon à ne conserver qu'un squelette carboné, et l'activation proprement dite dont le rôle est de développer les pores de la substance carbonée.

Les divers procédés d'activation se répartissent en deux groupes : les activations chimiques qui font appel à des réactifs solides ou liquides et les activations en phase gazeuse.

Dans l'activation chimique, la matière première est chauffée en présence d'un agent déshydratant ou oxydant. On utilise généralement le chlorure de zinc, l'acide phosphorique ou le sulfate de potassium. On opère vers 800° C sans carbonisation préalable. Cette méthode, très utilisée autrefois, est de plus en plus abandonnée, car elle a l'inconvénient d'introduire des impuretés dans les produits traités. ANDERSON et EMMET (2) ont pu mettre en évidence jusqu'à 6,8 % d'oxyde de zinc résiduel dans des charbons activés au chlorure de zinc.

Dans l'activation en phase gazeuse, le produit est d'abord carbonisé, puis partiellement gazéifié en atmosphère oxydante (H_2O, CO_2, H_2S, Cl_2, etc...). La température est généralement de l'ordre de 900° C. Ce procédé plus souple est de loin préférable au précédent parce que les produits obtenus sont plus propres.

Les matières premières utilisées sont très variées : charbon de bois, coques de noix (surtout de noix de coco), charbons minéraux, matières organiques, polymères, etc... Mais il est indispensable d'employer dans tous les cas des substances qui, par pyrolyse, donnent un résidu non graphitable soit naturellement, soit par suite d'une oxydation préalable. En effet, la texture finale d'un charbon actif dépend des caractéristiques du réseau de micropores de la matière première, en permettant aux molécules de l'agent d'oxydation de pénétrer au sein même de l'échantillon ; si cette porosité disparaît, l'activation devient alors impossible. Il convient donc dans le cas de charbons actifs obtenus à partir de houilles maigres ou d'anthracites de procéder à une oxydation préalable afin d'éviter tous risques de graphitation.

II) PREPARATION PROPREMENT DITE DES ECHANTILLONS

Les échantillons que nous avons étudiés ont été préparés au Service de Recherches des Houillères du Bassin du Nord et du Pas-de-Calais à Mazingarbe, (3) à partir d'un charbon maigre (Fosse Ledoux ; Valenciennes) spécialement sélectionné pour son homogénéité et sa très faible teneur initiale en cendres (≈ 4 %). Afin de disposer d'un produit aussi pur que possible, cet échantillon a été décendré en milieu dense et son taux de cendres a ainsi pu être ramené à 0,7 % avec un rendement de 80 %.

Le processus d'activation mis en oeuvre est le suivant :

1°) oxydation préalable du charbon à température relativement basse (allant de 225 à 325° C)
2°) Semi-carbonisation à 650° C des charbons oxydés
3°) Activation à la vapeur d'eau à 900° des semi-cokes obtenus.

II A) Technique expérimentale

a) Oxydation

Le charbon a été oxydé dans un four tournant, animé d'un mouvement de rotation de 5-6 tours/minute. Une fois le four porté à la température choisie, on y introduit 100 g de charbon sur lequel on fait passer de l'air préchauffé, avec un débit de 90 litres/heure,

pendant un temps donné. Cet appareillage nous a permis d'oxyder l'échantillon de charbon initial à des températures variant entre 225° et 325° C.

b) Semi-carbonisation

On introduit à froid 100 g de charbon préoxydé dans un tube de quartz maintenu verticalement. On chauffe ensuite progressivement à l'aide d'un four électrique, avec une loi de chauffe de 3° C/minute, jusqu'à 650° C, température qui est maintenue pendant dix minutes. On laisse ensuite refroidir.

Au cours de la semi-carbonisation et du refroidissement on fait circuler à travers le tube un léger courant d'azote préalablement purifié de toute trace de gaz oxydant (H_2O, CO_2, CO, O_2, etc...).

c) Activation

Les semi-cokes ainsi obtenus ont été activés dans un appareil schématisé sur la figure I_1 et comportant les parties suivantes :

- Un compteur volumétrique A pour la mesure du volume d'entrée de l'azote,
- un four B contenant du cuivre activé et porté à 350° C pour la purification de l'azote,
- un vaporisateur C constitué d'un vase Dewar rempli d'eau et dans lequel plongent une résistance électrique et un tube permettant l'arrivée du courant d'azote,
- un four D de surchauffe porté à 600° C,
- le réacteur E contenant l'échantillon de charbon à activer,
- un réfrigérant F pour la condensation de la vapeur d'eau,
- un four G contenant de l'oxyde de cuivre activé,
- un réfrigérant H pour la condensation de la vapeur d'eau,
- un compteur volumétrique I donnant le volume de gaz à la sortie de l'appareil.

Cet appareil est utilisé de la façon suivante : 50 g de semi-coke sont introduits dans le réacteur E (granulométrie du semi-coke 0,5 à 0,3 mm) que l'on porte à la température d'activation choisie (ici 900° C) avec une loi de chauffe de 3° C/minute, tout en

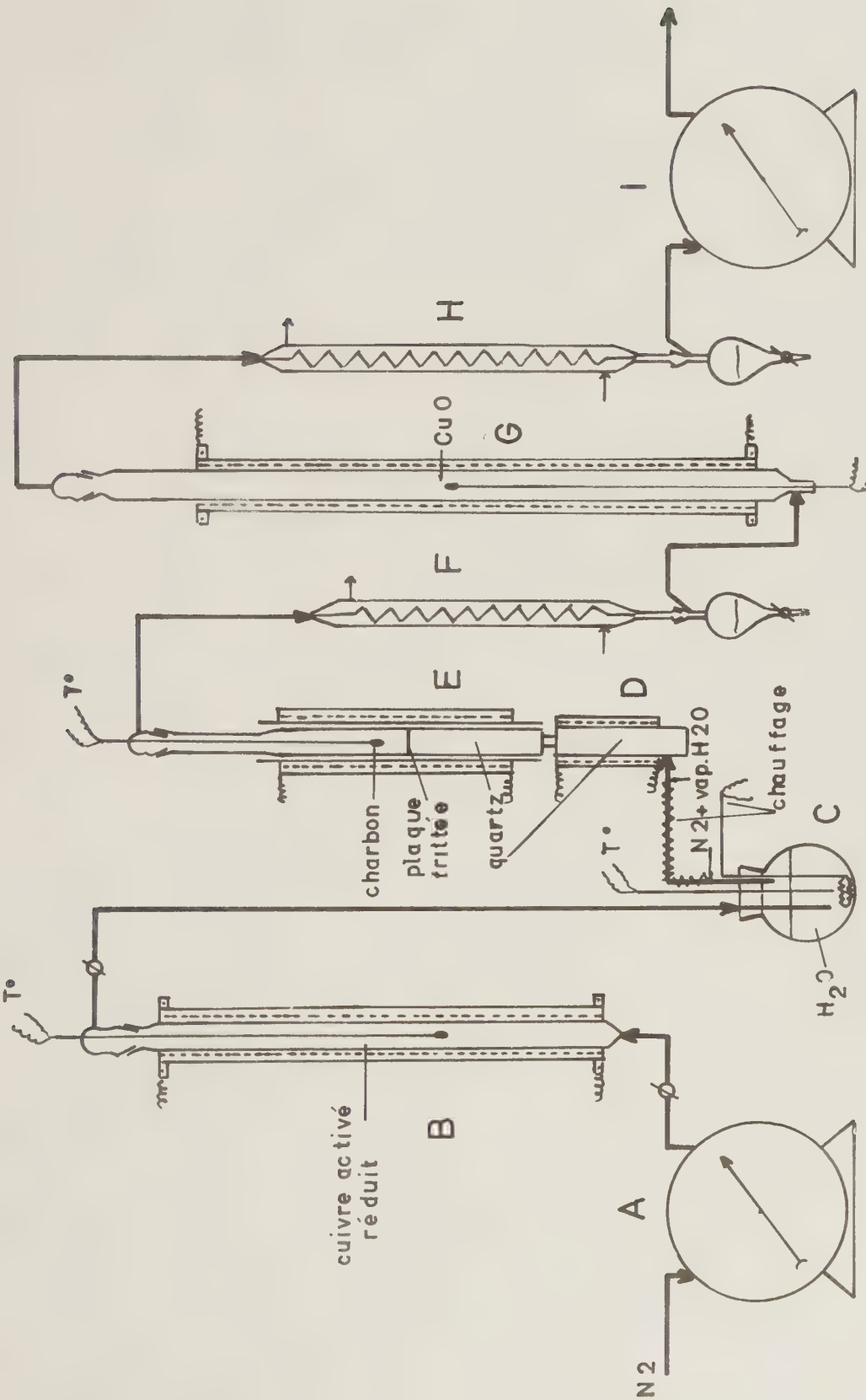


Fig I_1 : APPAREIL D'ACTIVATION DES CHARBONS

faisant passer un courant d'azote. Lorsque la température de réaction est atteinte, on règle le débit d'azote et la température du vaporisateur de façon à avoir une concentration en vapeur d'eau donnée.

Le mélange vapeur d'eau - azote traverse le surchauffeur D puis le réacteur E contenant l'échantillon de charbon à activer. L'excès d'eau est condensé par le réfrigérant F. Les gaz obtenus après réaction ($CO + H_2 + N_2$) passent sur l'oxyde de cuivre porté à 380° C où la totalité de $CO + H_2$ est transformée en $CO_2 + H_2O$. Après condensation de cette eau dans le réfrigérant H, le mélange gazeux $CO_2 + N_2$ est mesuré par le compteur I. Connaissant le volume d'azote à l'entrée et le volume de $CO_2 + N_2$ à la sortie, on peut déterminer à chaque instant le taux de gazéification du semi-coke.

d) Caractéristiques des échantillons

Grâce à ce procédé, nous avons pu ainsi fabriquer :

1°) une série de charbons oxydés à l'air durant cinq heures aux températures de 225, 275 et 325° C,

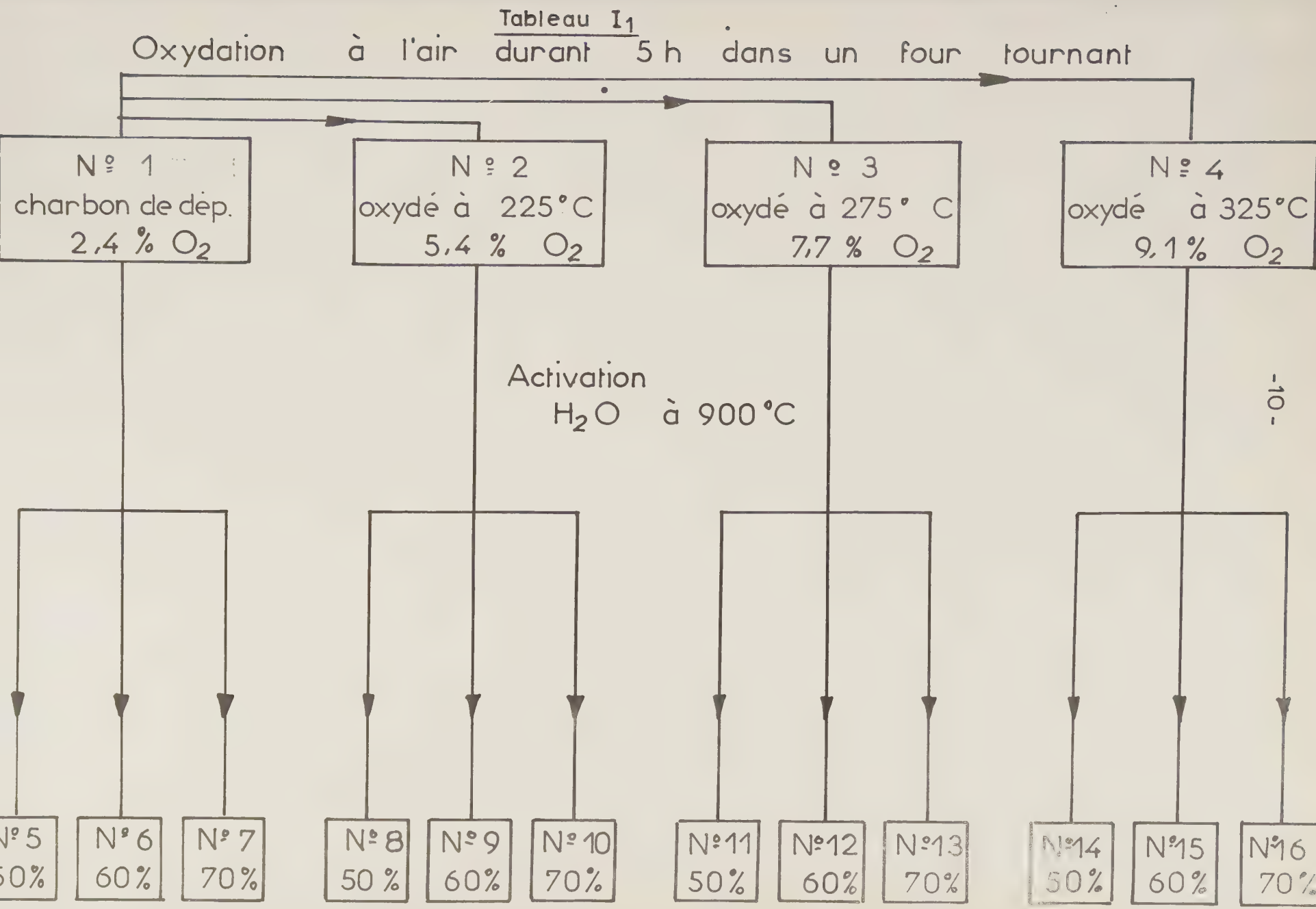
2°) une série de charbons actifs obtenue à partir du charbon initial et des charbons oxydés, gazéifiés après carbonisation respectivement à 50, 60 et 70 % d'usure par de la vapeur d'eau à 900° C.

On obtient seize échantillons dont les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau I_1.

Il est très important de noter ici, que la majeure partie de la matière première est perdue au cours de l'activation ; dans ces conditions, nous n'avons pu obtenir que quelques dizaines de grammes de chaque échantillon. Il nous a donc fallu mettre au point des méthodes de dosage et d'analyse à la fois précises et reproductibles où les quantités engagées soient très faibles. Toutes les techniques employées ont d'abord été expérimentées sur des substances témoins, comme certains noirs de carbone choisis principalement pour leurs propriétés superficielles (surface spécifique, porosité, fonctions chimiques) aussi voisines que possible de celles de nos échantillons de charbon.

Nous verrons que les résultats obtenus dans les deux cas présentent de nombreux points communs, ce qui nous permettra, dans une certaine mesure, de généraliser une partie des phénomènes qui interviennent au cours de la fabrication des charbons actifs.

Tableau I_1


Oxydation à l'air durant 5 h dans un four tournant
N° 1
charbon de dép.
2,4 % O_2
N° 2
oxydé à 225°C
5,4 % O_2
N° 3
oxydé à 275° C
7,7 % O_2
N° 4
oxydé à 325°C
9,1 % O_2
Activation
H_2O à 900°C
N° 5
60%
N° 6
60%
N° 7
70%
N° 8
50 %
N° 9
60%
N° 10
70%
N°11
50%
N°12
60%
N°13
70%
N°14
50%
N°15
60%
N°16
70%

CHAPITRE II

ETUDE DES FONCTIONS DE SURFACE

I) INTRODUCTION

Généralement, la fixation d'une molécule à la surface d'une substance solide dépend de deux phénomènes, d'origine très différente, liés aux propriétés physiques et chimiques des deux corps en présence.

De façon très schématique, on parlera de physisorption (ou d'adsorption) si la molécule est retenue à la surface de l'adsorbant par des forces de nature physique du type Van der Waals, dans ce cas, l'énergie de fixation est faible (inférieure à 5 000 cal/mole) et la quantité de molécules adsorbées est intimement liée à la texture poreuse de l'adsorbant. Le deuxième mode de fixation, objet de ce chapitre, ne dépend plus uniquement de l'aspect poreux et de la surface accessible de la matière solide, mais de ses propriétés chimiques, c'est-à-dire des "sites actifs" et des fonctions chimiques superficielles qui re ouvrent une partie plus ou moins grande de la surface. Dans ce cas, où la molécule est retenue chimiquement à la surface, on parlera de chimisorption (ou d'absorption), l'énergie de fixation qui en résulte est nettement plus importante (supérieure à 10 000 cal/mole). Il arrive bien souvent que cette énergie soit comprise entre les deux valeurs précédemment définies ; il est alors difficile de différencier la physisorption de la chimisorption.

Quoi qu'il en soit les phénomènes de chimisorption existent et nous allons les mettre à profit pour étudier les différentes fonctions chimiques qui se trouvent à la surface de nos échantillons de charbon.

Depuis de nombreuses années, il est généralement admis que les fonctions chimiques superficielles des substances carbonées sont principalement des fonctions oxygénées. Ce n'est que tout récemment qu'une ébauche relativement satisfaisante d'un modèle chimique a été proposée pour expliquer les propriétés acides de certains charbons très oxydés. Avant de voir les principaux résultats que l'on peut considérer comme acquis, il est indispensable de faire un bref historique, afin de mieux situer la complexité du problème.

Les premières études sur les propriétés chimiques des charbons ont été entreprises par SMITH (4) en 1863 ; cet auteur montra que l'oxygène était chimiquement lié au charbon et que l'on pouvait le récupérer sous forme d'anhydride carbonique par chauffage. Un travail plus approfondi sur l'oxydation du charbon a été effectué par RHEAD et WHALER (5), en 1913, qui constatèrent qu'en oxydant un charbon à des températures relativement basses (300° C), la quantité d'oxygène consommée était supérieure à celle recueillie en analysant les quantités d'oxyde et d'anhydride carbonique formées. De plus, ils montrèrent que cet oxygène ainsi absorbé pouvait être régénéré sous forme d'oxyde de carbone à 1 000° C. Ils en déduisirent que, dans une première étape, l'oxygène réagissait avec le carbone pour former des oxydes de surface à très faibles teneurs en oxygène (par exemple C_{100} O), sans toutefois pouvoir préciser sous quelle forme était lié cet oxygène à l'intérieur de l'édifice carboné. Rappelons que la structure du carbone était encore mal connue à cette époque, malgré les travaux d'ASCHAN (6) démontrant la possibilité d'avoir une structure à base de noyaux aromatiques polycondensés.

Un pas en avant fut fait, en 1922 à la suite des travaux de BARTELL et MILLER (7, 8, 9), qui mirent en évidence qu'un charbon de sucre activé à haute température (800 - 1 000° C) par de l'air appauvri en oxygène acquiert un caractère basique. Les échantillons ainsi obtenus peuvent, non seulement absorber des quantités non négligeables d'acide, mais aussi jouer le rôle d'une résine échangeuse d'ions en absorbant des anions à partir d'une solution neutre d'électrolyte.

BURSTEIN et FRUMKIN (10, 11) ont observé, en 1929, qu'un charbon dégazé à 1 000° C ne pouvait absorber de l'acide qu'en présence d'oxygène, et proposèrent une réaction du type :

$$C_x O + H_2O \longrightarrow C_x + 2\,(+) + 2\,OH^{\ominus}$$

où l'oxygène se trouve absorbé irréversiblement sur le charbon et ne peut en aucun cas être régénéré sous forme moléculaire par addition d'alcali (11).

L'une des principales étapes a été franchie à peu près à la même époque par KADT et KRUYT (12), qui démontrèrent clairement que les températures d'oxydation à l'air et de chauffage sous atmosphère inerte jouent un rôle important sur les propriétés chimiques des carbones et que, selon le mode de traitement, un charbon peut

absorber des acides ou des bases. Ces travaux furent repris et confirmés par KOLTHOFF (13) et KING (14).

Deux formes chimiques distinctes du carbone peuvent ainsi être isolées :

a) le carbone L (Low temperature) obtenu par traitement à l'oxygène ou à l'air à des températures relativement basses (inférieures à 400° C),

b) le carbone H (High temperature) obtenu par oxydation à 800° C et refroidissement en absence d'air, ou par chauffage sous atmosphère inerte à 800 - 1 000° C et exposition à l'air à température ambiante. Cette oxydation à haute température peut être faite par un mélange gazeux très pauvre en oxygène pour éviter une combustion, ou mieux par de l'anhydride carbonique ou de la vapeur d'eau.

KADT a ainsi pu montrer que le carbone L a des propriétés acides et le carbone H des propriétés basiques ; mais à l'époque où KADT a effectué ses travaux (1929), il ne put expliquer que la forme L du carbone en admettant la présence, en surface du carbone, de groupements carboxyliques et phénoliques. Ce n'est que longtemps après, à la suite de la découverte des propriétés basiques de certains hétérocycles oxygénés que GARTEN et WEISS (15) donnèrent un support théorique relativement satisfaisant pour la forme H du carbone.

I A) Etude de la forme H du carbone

Historiquement, ce fut la première forme étudiée et malgré de nombreux travaux, elle reste encore la plus mal connue.

Depuis 1927, l'absorption d'acide est le sujet de nombreuses controverses et discussions. KUCHINSKY (16) et FRUMKIN (17) pensent que l'absorption est du type électrochimique, tandis que SHILOV (18) attribue cette absorption à une neutralisation d'oxydes basiques superficiels.

D'après STEENBERG (19), il s'agirait plutôt d'une véritable physisorption ; il remarque en particulier que l'adsorption d'acide en milieu aqueux diminue si on ajoute un liquide non polaire comme

le toluène. Ces observations (11) ont été confirmées par STRASHESSKO et coll. (20), et amenèrent tout naturellement STEENBERG à penser que les forces d'attractions physiques dans le cas du toluène sont supérieures à celles de l'acide, d'où cette diminution apparente de la basicité du carbone H.

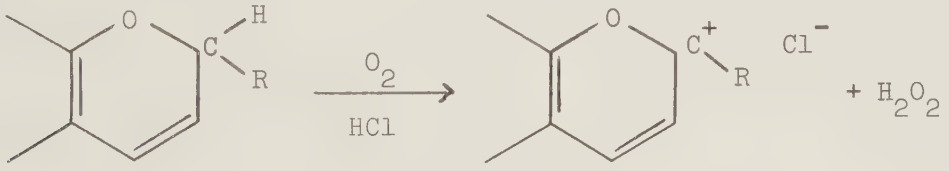
GARTEN et WEISS (15) ont repris en partie ces théories, et ont établi une synthèse générale des principaux faits expérimentaux connus jusqu'alors, c'est-à-dire :

a) que l'absorption d'acide ne se fait qu'en présence d'oxygène (10)

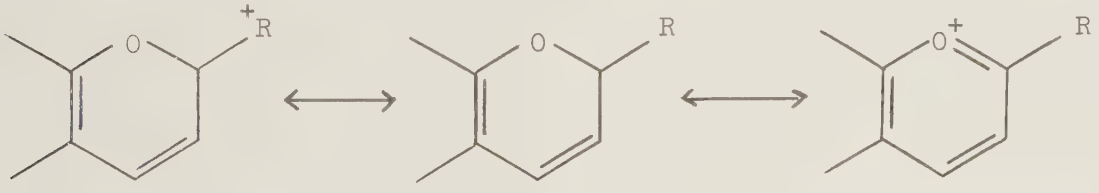
b) que selon BURSTEIN et FRUMKIN (21), cette absorption donne lieu à la formation d'eau oxygénée, qui est d'ailleurs détruite au sein même du milieu par des phénomènes catalytiques

$$C_x O_2 + 2 H^+ + 2 X^- \longrightarrow C_x^{2+} X_2^- + H_2O_2$$

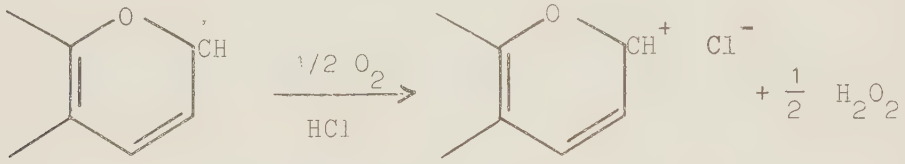
L'ensemble de ces résultats s'explique très bien en admettant la présence de composés oxygénés du type chromène. Par oxydation en milieu acide, il y a formation d'ions carboniums selon une réaction du type :



La stabilité d'un tel ion carbonium est assurée par la mobilité de la charge positive créant ainsi plusieurs formes limites en résonance :



Ces dernières années, plusieurs auteurs dont DONNET et coll. (24) montrèrent le caractère radicalaire des carbones. GARTEN et WEISS ont pensé que ces radicaux libres pouvaient aussi être responsables d'une absorption d'acide pour donner le même ion carbonium



Pour aussi séduisante que soit la théorie de GARTEN et WEISS, une preuve plus directe de cette structure chromène serait souhaitable. En effet, ces ions carboniums ou oxoniums sont des bases très faibles et devraient dans ces conditions donner une hydrolyse complète de leurs sels par un lavage prolongé à l'eau ; en fait, l'expérience montre qu'il n'en est rien (22, 23). De plus, cette théorie n'explique pas le déplacement de l'acide absorbé par des substances non polaires comme le toluène.

Tout récemment, BOEHM et coll. (25, 26) ont démontré que le pouvoir d'absorption d'acide des charbons préalablement traités à haute température ne disparaissait pas, même par une oxydation à l'oxygène à 420° C. Ces auteurs en conclurent qu'il n'existait pas de relation simple entre les capacités d'absorption d'acide et de base, et que les deux formes H et L du carbone pouvaient coexister simultanément sans que l'on puisse parler toutefois d'un véritable état d'équilibre.

I B) Etude de la forme L du carbone

Depuis la découverte par KADT de la forme L du carbone, l'étude des fonctions acides superficielles a fait l'objet de nombreux travaux.

Au début, les premières recherches ont surtout porté sur le dosage direct de l'acidité superficielle. VILLARS (27), en 1942, à obtenu par potentiométrie, des courbes de neutralisation ne présentant aucun point d'inflexion, ce qui l'a conduit à rejeter la présence de plusieurs groupes d'acidité différente. HOFMANN et OHLERICH (28), en

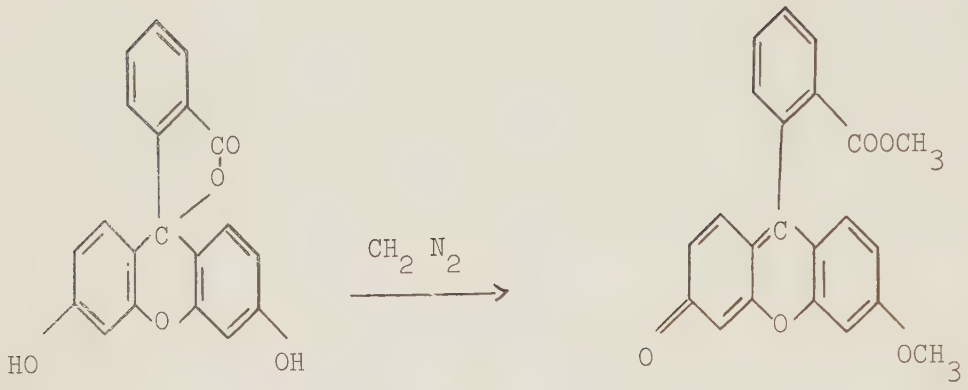
1950, tracèrent des courbes de neutralisation en fonction de la concentration en hydroxyde de sodium; ils trouvèrent la présence d'un palier pour des concentrations supérieures à 0,01 N. Quelques années plus tard, une étude plus approfondie a été entreprise par PURI et coll. (29) sur des échantillons de charbon de sucre préalablement dégazés sous vide à différentes températures ; les courbes de titration ainsi obtenues correspondent, d'après les auteurs, à des acides faibles et montrent une diminution de l'acidité en fonction de la température de dégazage.

Pour sa part, STUDEBAKER (30) travailla en milieu organique, et détermina par potentiométrie la neutralisation d'un charbon oxydé par l' α-amino-éthanolate de sodium en solution dans l'éthylène diamine ; il montra ainsi la présence de deux groupes d'acidité distincte qui pourraient correspondre à des fonctions carboxyliques et phénoliques.

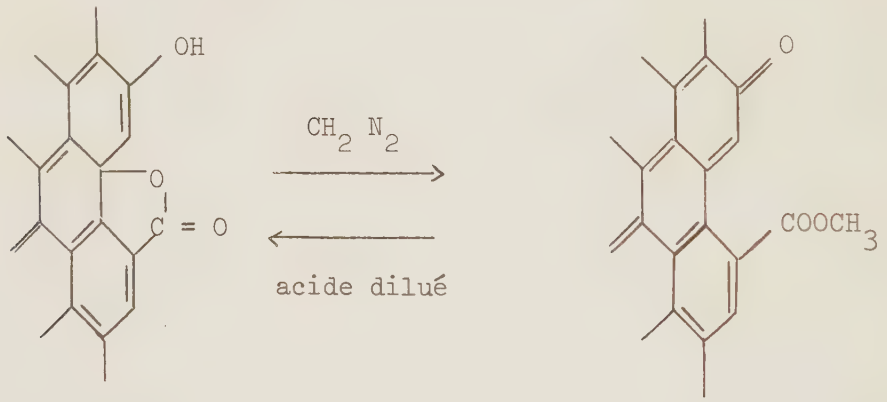
Toutes ces méthodes de dosage direct semblent au premier abord très séduisantes, mais en réalité l'interprétation de ces courbes est généralement rendue très difficile, par le fait, que le potentiel d'équilibre n'est atteint que plusieurs heures après l'introduction du réactif. Aussi préfère-t-on d'autres voies qui mettent en jeu des réactions couramment employées en chimie organique pour l'étude de l'analyse fonctionnelle.

L'une des réactions les plus utilisées, permettant la mise en évidence de plusieurs groupements acides de forces ou de natures différentes, est la réaction de méthylation avec le diazométhane (28, 31, 32). Le diazométhane réagit avec les acides carboxyliques pour former des esters méthyliques facilement hydrolysables par un acide dilué, par contre, avec les phénols il donne des ethers résistant à l'hydrolyse, tandis que les alcools ne sont méthylés qu'en présence de catalyseurs du type BF_3, $ZnCl_2$ (33) ou H_2O (34).

D'après GARTEN et coll. (35), des fonctions acides autres que des fonctions carboxyliques peuvent réagir avec le diazométhane pour donner aussi des esters méthyliques facilement hydrolysables et ils postulèrent la présence de fonctions lactones du type phénolphtaléine ou fluorescéine.

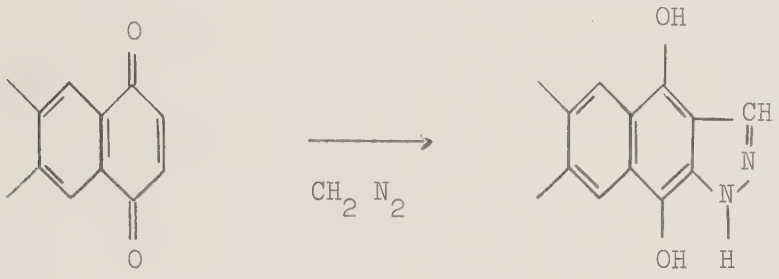


On peut facilement imaginer des réactions de ce type avec le carbone L (15 b)

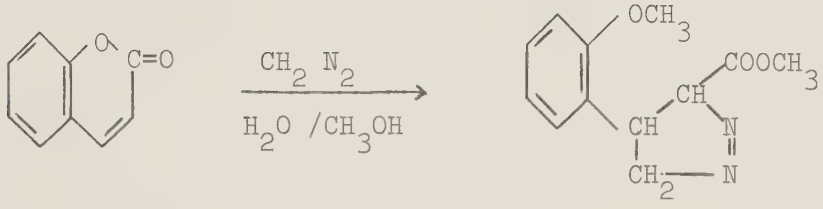


On voit apparaître sur ce schéma une fonction phénol dont la présence est indispensable pour expliquer ce modèle réactionnel. On verra ultérieurement grâce aux travaux de BOEHM que ces différentes fonctions acides ne sont pas réparties au hasard mais qu'au contraire, elles forment un véritable complexe chimique dont la formation au cours de l'oxydation est encore mal connue.

STUDEBAKER et coll. (32) s'aperçurent que le diazométhane réagit aussi avec des doubles liaisons activées pour donner des réactions d'addition, comme c'est le cas pour les 1-4 quinones



et pour les lactones normales (36)



Une étude identique peut être faite avec le sulfate diméthylique (31). Dans ce cas, si la réaction est menée en présence d'un excès d'alcali, les groupes phénoliques seuls sont méthylés. Les résultats obtenus confirment, en général, ceux trouvés avec le diazométhane.

I Ba) Identification des groupes carboxyliques

Nous avons vu dans le paragraphe précédent la possibilité d'existence de fonctions carboxyliques à la surface du carbone L (courbes de neutralisation, réactions avec le diazométhane) ; hypothèse que l'on peut aisément vérifier à l'aide d'autres réactions chimiques.

L'une des plus anciennes méthodes d'analyse consistait à faire réagir la substance carbonée avec une solution d'acétate de calcium (DONNET et MARGUIER) (37) ou de sodium (BOEHM) (38), et à doser l'acide acétique formé.

On peut admettre que l'on a des réactions du type :

$$R - COOH + \frac{1}{2} (CH_3\ COO)_2 Ca \longrightarrow \frac{1}{2} (R\ COO)_2 Ca + CH_3\ COOH$$

$$R - COOH + CH_3\ COO\ Na \longrightarrow R\ COO\ Na + CH_3\ COOH$$

Le seul inconvénient de cette méthode est que l'acide acétique formé peut réagir avec les fonctions basiques du carbone (25).

RIVIN (22, 39) propose de doser les fonctions carboxyliques à l'aide du bicarbonate de sodium

$$R - COOH + CO_3\ H\ Na \longrightarrow R\ COO\ Na + CO_2 + H_2O$$

ou bien par la diphényl-guanidine en solution dans le benzène.

Grâce à un travail très original, SCHROETER (40) a pu confirmer la présence de groupements carboxyliques et vérifier que l'on pouvait utiliser avec succès la transposition de Schmidt dont une description détaillée a été donnée par CRAM et HAMMOND (41). La méthode consiste à préparer d'abord le chlorure d'acide par action du $SOCl_2$ ou PCl_5 et de faire ensuite réagir de l'azide de sodium dans de l'éthanol. On obtient ainsi après transposition une uréthane qui permet, par dosage direct de l'azote (méthode Kjeldahl), de déterminer le nombre de groupements carboxyliques.

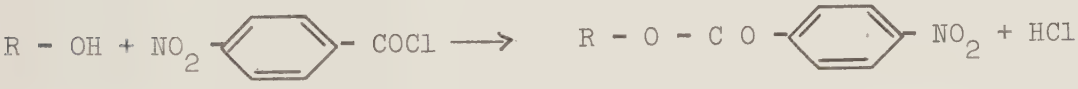
$$R - CO\ Cl \xrightarrow[-\ NaCl]{Na\ N_3} R\ C\ O\ N_3 \xrightarrow[-\ N_2]{C_2\ H_5\ OH} R - NH - COO\ C_2H_5$$

Sans avoir recours à la réaction de SCHMIDT qui est difficile à mettre en oeuvre, on peut tout simplement hydrolyser le chlorure d'acide, et faire un dosage en milieu basique. L'augmentation d'alcali consommé est due à l'acide chlorhydrique formé (31, 42).

En général, toutes ces méthodes d'analyse se recoupent très bien. On peut donc admettre comme très probable la présence de groupements carboxyliques à la surface des carbones L.

I Bb) Identification des groupes phénoliques

La possibilité d'obtenir avec le diazométhane des éthers stables dosables par la méthode ZEISEL, laisse envisager la présence de groupements phénoliques. Cette hypothèse peut être confirmée par l'emploi de réactifs typiques des phénols tels que le 2-4 dinitrofluorobenzène (43) et le P nitrochlorure de benzoyle.

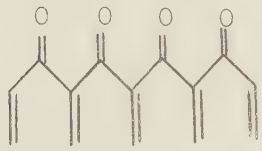


Dans les deux cas, on dose l'azote fixé et en général les valeurs obtenues coïncident. Cependant, ces réactions ne sont pas absolument spécifiques et d'autres fonctions d'acidité similaire peuvent réagir, comme par exemple des énols. D'autre part, le 2-4 dinitrofluorobenzène, s'il ne réagit pas avec les fonctions carboxyliques, réagit avec des groupes amines et très lentement avec les alcools.

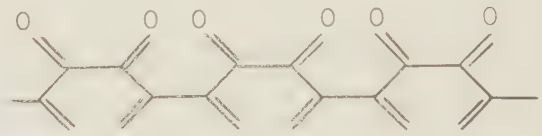
Malgré ces quelques réserves, la présence de groupes phénoliques semble très probable.

I Bc) Identification des groupes carbonyles

On a longtemps soupçonné la présence de groupes carbonyles à la surface des carbones L. Des structures de la forme :

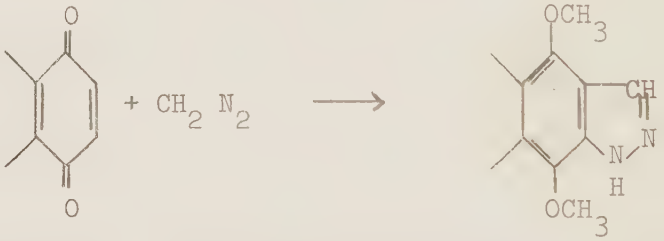


ou

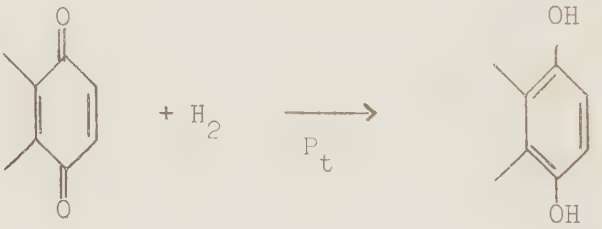


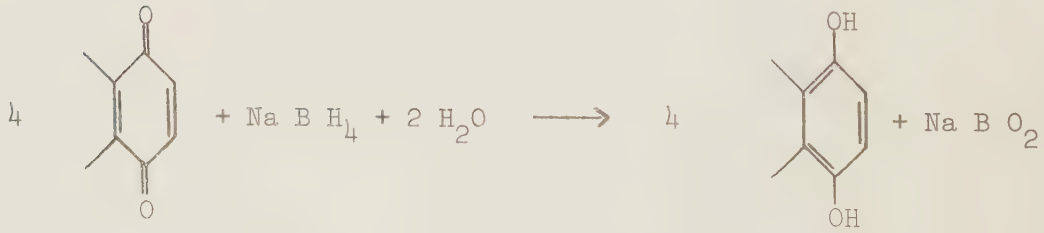
ont même été avancées malgré l'absence de preuve théorique.

Ce n'est qu'en 1955 que STUDEBAKER (32) confirma la présence de fonctions quinoniques, en remarquant que le diazométhane donnait des réactions d'addition avec des carbones oxydés. Il proposa le schéma réactionnel suivant :



Il vérifia cette hypothèse en montrant que l'on pouvait réduire ces quinones en hydroquinones soit par hydrogénation catalytique, soit par réduction au borohydrure de sodium :





La présence de 1-4 quinones fut confirmée en 1958 par HALLUM et DRUSHEL (44) à l'aide de la polarographie. Ces auteurs remarquèrent que la condensation d'isooctane (2, 2, 4 triméthylpentane) sur les quinones des noirs oxydés, fait disparaître la vague polarographique caractéristique de cette fonction dont le potentiel de demi-vague est situé dans l'intervalle - 0,6 à - 0,8 volt. Ces résultats ont été vérifiés, par la suite, par DONNET et HENRICH (24) à l'aide du nitrile isobutyrique.

L'ensemble des différentes fonctions jusqu'ici étudiées ne fait pas ressortir le caractère à la fois oxydant et réducteur de certains types de carbone. Pour expliquer ce phénomène, GARTEN et WEISS (45) émirent l'hypothèse d'une présence simultanée de fonctions quinones et hydroquinones. Cette hypothèse a été vérifiée par VOET (46) qui proposa de doser séparément les fonctions quinones par l'action du fluoroborate stanneux et les groupes hydroquinones par le sulfate ferrique.

I Bc) Conclusions

Cette étude bibliographique qui résume les principaux travaux effectués sur les propriétés chimiques superficielles des carbones permet, à notre avis, de considérer actuellement comme acquis l'existence, pour des carbones oxydés, de fonctions carboxyles, phénoliques et quinoniques : ces dernières présentant toutefois des propriétés singulières. Enfin, la présence de lactones et de groupes chromènes semble assez probable.

Ces conclusions sont en partie confirmées par d'autres méthodes très différentes comme la spectrographie infrarouge (47), ou le bombardement sous vide par des électrons qui permit à SMITH et SCHAEFFER (48) d'identifier dans le spectre d'émission les bandes caractéristiques des groupes C - H, CHO, OH, COOH et CO.

II) METHODE DE BOEHM

Les méthodes, décrites précédemment, nécessitent en général des quantités relativement importantes de l'échantillon carboné que l'on désire étudier. La méthode de BOEHM (26, 38, 31) que nous allons décrire, et que nous avons utilisée, a l'avantage de permettre à l'aide de quantités assez faibles (environ 1 g), une étude quantitative des principales fonctions acides oxygénées jusqu'ici connues,

et ceci avec une précision et une reproductibilité des mesures nettement supérieures aux méthodes classiques.

Dans le cas des carbones, on a vu que les courbes de neutralisation ne reflétaient qu'une faible partie de l'ensemble des différentes fonctions acides superficielles. Pour contourner cette difficulté, BOEHM et coll. eurent l'idée de tracer ces courbes à l'aide de quelques points particuliers, en se plaçant durant un temps très long (environ 48 heures), à des pH déterminés, obtenus grâce à des bases de forces différentes.

BOEHM utilisa quatre bases : Na H CO_3, Na_2 CO_3, NaOH et Na OC_2 H_5 dont les constantes de dissociation des acides correspondants sont les suivantes :

H_2 CO_3	$PK_1 = 6,37$
	$PK_2 = 10,25$
H_2 O	PK = 15,74
C_2 H_5 OH	PK = 20,58

Il montra ainsi, avec des échantillons de charbons actifs fortement oxydés, la présence de quatre groupes superficiels d'acidité distincte caractérisés de la façon suivante :

1 er groupe : résulte de la neutralisation au CO_3 H Na

2ème groupe : résulte de la différence de neutralisation entre CO_3 Na_2 et CO_3 H Na

3ème groupe : résulte de la différence de neutralisation entre Na OH et CO_3 Na_2

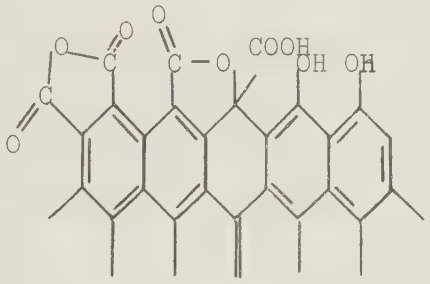
4ème groupe : résulte de la différence de neutralisation entre C_2 H_5 O Na et Na OH.

BOEHM a pu identifier ces quatre groupes. Le premier groupe déterminé par neutralisation au bicarbonate correspond aux fonctions

carboxyles ; en effet, la quantité de CO_3 H Na consommée est équivalente aux teneurs en COOH dosées par réaction au diazométhane et estérification, par formation du chlorure d'acide avec $SOCl_2$, et par réaction de SCHMIDT. De la même façon, le deuxième groupe correspond aux fonctions lactones (type fluorescéine ou phénolphtaléine, confirmation de la théorie de GARTEN et WEISS) ; tandis que le troisième groupe est caractéristique de fonctions - OH phénoliques ou d'acidité similaire. En effet, la différence des valeurs de neutralisation entre la soude et le carbonate est identique à la quantité de groupements - OH déterminés à l'aide du diazométhane (formation d'éthers stables), du 2-4 dinitrofluorobenzène, et du P-chlorure de benzoyle. Enfin, le quatrième groupe dosé par l'alcoolate est vraisemblablement dû à des fonctions carbonyles.

Dans le cas de charbons très oxydés, BOEHM trouva que ces quatre groupes sont toujours présents en quantités équivalentes, c'est-à-dire que les quantités de Na H CO_3, Na_2 CO_3, Na OH, et C_2H_5 O Na neutralisées forment entre elles des rapports simples respectivement égaux à 1, 2, 3 et 4.

Pour expliquer ce phénomène, BOEHM proposa plusieurs structures chimiques possibles, parmi lesquelles on peut noter le modèle suivant :



Dans le cas où l'oxydation est incomplète, BOEHM a montré que les quantités de bases consommées ne sont plus dans les rapports 1, 2, 3, 4 mais que l'on a quand même des rapports simples comme 2, 3, 4, 5, etc...

III) APPLICATIONS

Avant d'appliquer la méthode de BOEHM à nos échantillons de charbons minéraux, il était indispensable de vérifier si cette méthode restait applicable à un échantillon n'ayant subi aucune oxydation préalable. C'est ce que nous avons fait en prenant un noir de carbone

(le Carbolac 1) qui présente,à la fois,une grande surface spécifique comparable à celle de nos charbons actifs, et une teneur initiale en oxygène non négligeable de façon à ce que les résultats obtenus, puissent être comparés dans les meilleures conditions possibles, à ceux déterminés à l'aide des méthodes classiques.

Il convient toutefois de noter ici, que les résultats de dosages obtenus avec les charbons minéraux peuvent être entachés d'une certaine erreur qui provient à la fois de phénomènes de physisorption (en relation avec la texture) et des impuretés minérales (en relation avec le taux de cendres). Nous admettrons en première approximation que le rôle de ces phénomènes parasites est secondaire par rapport au phénomène principal de chimisorption.

Dans le cas contraire, où l'erreur tout en étant faible ne serait pas négligeable, on peut admettre que seule la valeur absolue des mesures est affectée, sans que les conclusions générales qui découlent de la comparaison des résultats d'un échantillon à l'autre soient modifiées. En effet, nous verrons ultérieurement que la texture et le taux de cendres ne varient que faiblement à l'intérieur de chaque série.

III A)Fonctions chimiques superficielles d'un noir au tunnel :

Carbolac 1

Nous avons étudié un noir commercial, le Carbolac 1 (noir fabriqué par G.L. Cabot) qui présente une grande surface spécifique de l'ordre de 1 000 m^2/g et une forte teneur en oxygène égale à 11,6 %. Ce noir possède très peu d'impuretés organiques extractibles aux solvants (toluène) et nos essais ont donc pu être effectués sur ce produit sans aucun traitement préalable de purification.

Les neutralisations des groupements acides superficiels selon la méthode de BOEHM ont donné les valeurs reportées dans le tableau II_1 indiquant que le Carbolac 1 possède quatre groupes acides et qu'en première approximation, ceux - ci sont présents en quantités équivalentes.

TABLEAU II_1

Meq/100 g base consommée ESSAI	Na H CO_3	Na_2 CO_3	Na OH	Na OC_2H_5
1	61	103	171	246
2	62	102	176	256
3	52	102	177	250
Moyenne	58	102	175	251

Notons que ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par d'autres voies par GARTEN et coll. (35).

Avant d'appliquer cette méthode à d'autres carbones, il était nécessaire de définir les conditions opératoires et d'examiner plus particulièrement :

a) l'influence éventuelle du broyage,

b) la possibilité d'un effet de rétention des ions alcalins sur l'échantillon lors de sa décantation en milieu basique,

c) l'influence de la concentration des réactifs sur les valeurs de neutralisation,

d) l'influence du CO_2 physisorbé.

a) Influence du broyage

Pour appliquer la méthode de BOEHM à nos échantillons de charbons actifs, nous avons été amenés à les broyer très finement, à l'aide de couteaux tournants, afin d'augmenter l'accessibilité des bases sur les fonctions chimiques superficielles.

Cette opération ne modifiant pratiquement pas la surface spécifique de l'échantillon, pouvait néanmoins provoquer une oxydation superficielle faussant ainsi les résultats (49, 50, 51, 52). Il était indispensable de vérifier cette hypothèse. Ne disposant que de quantités relativement faibles de charbons actifs, nous avons entrepris cette étude sur le Carbolac 1. Le mode opératoire est le suivant : un poids déterminé de Carbolac 1 (environ 1 g) est maintenu en suspension dans 50 cm^3 de base N/10. On constate expérimentalement que 48 heures de traitement suffisent pour obtenir des résultats de dosage reproductibles.

L'acidité totale des deux échantillons avant et après broyage, déterminée par neutralisation à l'alcoolate de sodium, donne les résultats suivants :

	Alcoolate consommé meq/100 g
Carbolac 1 initial	251
Carbolac 1 broyé	261

On observe donc que le broyage n'affecte pratiquement pas le nombre total de groupes acides superficiels.

b) Rétention des ions alcalins

La vitesse de décantation du noir de carbone après traitement en milieu alcalin est lente et l'on pouvait craindre une rétention des ions alcalins. Pour vérifier cette éventualité, des échantillons de Carbolac 1 ont été abandonnés après réaction pendant des durées croissantes (1 h à 100 h) dans une solution N/10 de soude.

La quantité de soude consommée en fonction du temps de décantation est constante, montrant ainsi qu'il n'y a pas de phénomène de rétention d'ions alcalins à la surface du Carbolac 1 :

Temps de décantation (heures) :	1	2	7	31	97
Soude consommée (meq/100 g) :	175	175	172	179	172

c) Influence de la concentration des bases sur les valeurs de neutralisation

Deux séries de mesures ont été effectuées afin d'étudier l'influence de la concentration des bases sur les valeurs de neutralisation des groupements acides du Carbolac 1. Dans la première, nous avons fait varier le poids des échantillons en maintenant constantes les quantités de base ajoutée. Dans la deuxième, nous avons employé des solutions basiques de titres différents en maintenant constant le poids de noir engagé. Dans les deux cas, les valeurs trouvées sont identiques.

d) Influence du CO_2 physisorbé

Le Carbolac 1 et les charbons actifs retiennent en surface des quantités non négligeables de CO_2 physisorbé dont il faut tenir compte dans les dosages acidimétriques.

Le CO_2 adsorbé en surface peut être déterminé de diverses manières, GARTEN et coll. (35) préconisent de chasser le CO_2 par ébullition à reflux, soit dans l'eau dans le cas des dosages en milieu aqueux, soit dans l'alcool dans le cas du dosage à l'alcoolate de sodium. La quantité de CO_2 physisorbé est calculée en effectuant la différence entre la quantité de soude consommée avant et après ébullition dans l'eau.

Les dosages sont faits à l'aide d'une microburette et en présence d'indicateur coloré ; dans ce cas, nous avons vérifié expérimentalement que les erreurs de dosage sont de l'ordre de ± 2 meq/100 g. Le tableau II_2 résume les résultats obtenus avec un charbon actif végétal (préparé par la CECA).

TABLEAU II_2

Bases	Na H CO_3	Na_2 CO_3	Na OH	Na OC_2 H_5	CO_2 adsorbé
Bases consommées meq/100 g à ± 2 meq	4	8	18	69	4

Nous avons imaginé un procédé, plus particulièrement indiqué pour l'étude de carbones possédant une faible acidité superficielle. Il fait appel à un appareil de dosage automatique, permettant de travailler sous atmosphère inerte (N_2) et d'enregistrer la courbe de neutralisation. Dans ces conditions les erreurs de dosage sont ramenées à ± 1 meq/100 g. La quantité de gaz carbonique physisorbé est donnée par l'exploitation des courbes de neutralisation de la soude avant et après réaction avec l'échantillon carboné.

Remarquons que la quantité de CO_2 adsorbé ne peut être déduite de la courbe de neutralisation de l'alcoolate de sodium ayant servi à traiter le charbon, car le CO_2 physisorbé forme avec l'alcoolate du $Na_2\ CO_3$ qui est en grande partie insoluble.

On constate expérimentalement et on démontre que la quantité de $Na\ OC_2\ H_5$ nécessaire pour neutraliser les fonctions acides est égale à la quantité trouvée par dosage direct diminuée de deux fois la quantité de CO_2 adsorbé.

La tableau II_3 donne les résultats obtenus par ce procédé avec le charbon actif végétal.

TABLEAU II_3

Bases	$Na\ H\ CO_3$	$Na_2\ CO_3$	NaOH	$Na\ OC_2\ H_5$	CO_2 adsorbé	$Na\ O\ C_2\ H_5$ corrigé
Bases consommées meq/100 g à ± 1 meq	4	7	19	76	7	62

Ces résultats montrent que la méthode préconisée par GARTEN (35) ne permet qu'une détermination partielle du CO_2 adsorbé.

Pour essayer d'éliminer quantitativement le CO_2 adsorbé, on peut aussi procéder à un dégazage sous vide dynamique à une température immédiatement inférieure à celle de la décomposition thermique des groupes oxygénés superficiels. Les échantillons sont portés à des températures croissantes sous un vide de 10^{-3} à 10^{-4}torr et maintenus dans ces conditions durant 48 heures.

Après dégazage, 50 cm^3 d'alcoolate de sodium N/10 sont introduits sous atmosphère inerte, agités pendant 48 heures, puis décantés. La quantité d'alcoolate consommé est déterminée sur une prise de la solution surnageante (tableau II_4).

TABLEAU II_4

Températures de dégazage ° C	20	50	132	165	195	225	275	340	420
$Na\ OC_2H_5$ consommé meq/100 g à ± 1 meq	65	63	62	61	60	57	55	54	50

Si l'on représente graphiquement la quantité d'alcoolate consommé en fonction de la température de dégazage (fig. II_1), on constate que les résultats expérimentaux sont situés sur des segments de droite AB, BC et CD qui traduisent les phénomènes suivants :

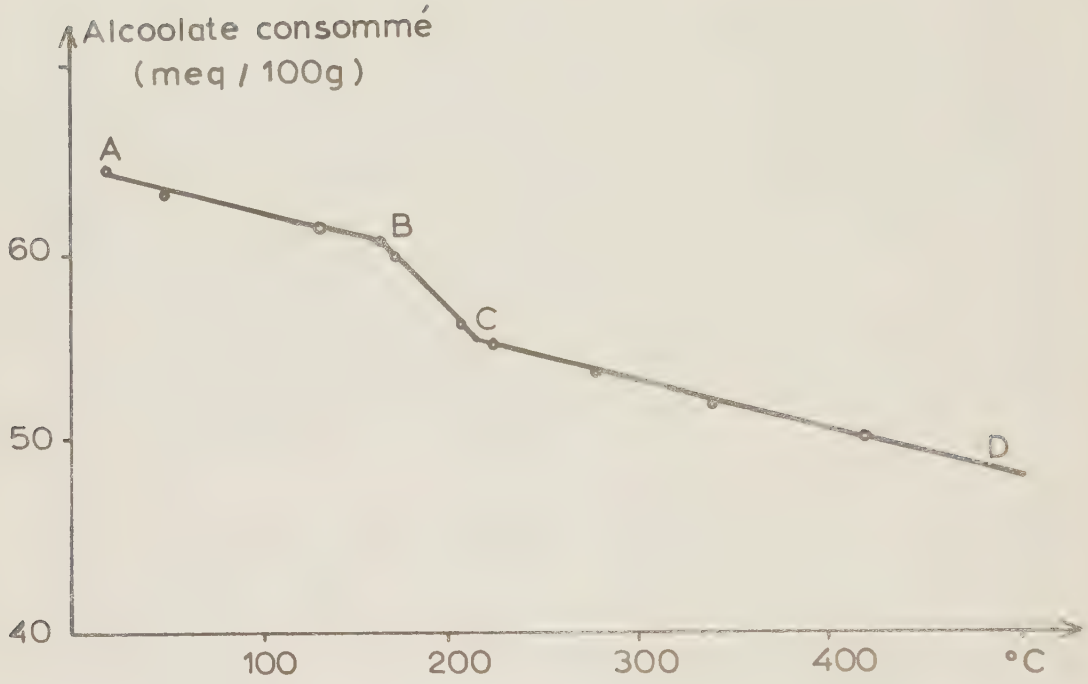


Fig II$_1$

- le point B où se produit la première brisure de la courbe correspond à une quantité d'alcoolate égale à 61 meq/100 g, c'est-à-dire une valeur voisine de celle donnée dans le tableau II$_3$ (62 meq/100 g). On en conclut qu'à cette température (165° C), tout le CO_2 physisorbé est éliminé,

- la quantité d'alcoolate consommé entre les points B et C est de 4 meq/100 g, valeur trouvée aussi par neutralisation au bicarbonate de sodium (4 meq/100 g).

En résumé, on peut dire que la partie AB traduit l'élimination du CO_2 physisorbé sur le charbon et qu'à partir du point B (c'est-à-dire à 165° C) débute la destruction des fonctions chimiques superficielles ; la portion BC correspondant à la décarboxylation.

Etant donné l'accord satisfaisant entre les deux méthodes de détermination du CO_2 physisorbé, nous nous contenterons par la suite de neutraliser directement les fonctions acides des échantillons de carbone, mais en tenant compte dans les calculs de la quantité de CO_2

physisorbé (déterminée lors de l'essai à NaOH). Des observations similaires ont été faites sur le Carbolac 1.

La quantité de CO_2 physisorbé est voisine de 10 meq/100 g et la température à laquelle débute la décarboxylation se situe vers 170° C. En corrigeant les valeurs du tableau II_1, on obtient, si on admet la théorie de BOEHM, la répartition des fonctions acides suivantes :

Acides carboxyliques	58 meq/100 g
Groupes lactoniques	44 "
Phénols	63 "
Groupes carbonyles	56 "

III Aa) Réactions des groupements chimiques superficiels du Carbolac 1

Quelques réactions mises au point en chimie organique analytique ont été appliquées à la détermination des fonctions chimiques superficielles du Carbolac 1.

a) Détermination de l'hydrogène actif

En traitant le noir, selon le procédé de TEST et HANSEN (53), on transforme les fonctions acides carboxyliques et phénoliques par les réactions suivantes :

$$4\ R - COOH + 3\ Li\ Al\ H_4 \longrightarrow Li\ Al\ (O\ CH_2\ R)_4 + 2\ Li\ Al\ O_2 + 4\ H_2$$

$$4\ H^+ + Li\ Al\ (O\ C\ H_2R)_4 \longrightarrow Li^+ + Al^{+3} + 4\ R\ CH_2\ O\ H$$

$$4\ Ar\ O\ H + Li\ Al\ H_4 \longrightarrow Li\ Al\ (OAr)_4 + 4\ H_2$$

La mesure de la quantité d'hydrogène libéré, à température ambiante, permet le calcul de la teneur en hydrogène actif. On trouve 164 meq d'hydrogène actif pour 100 g de Carbolac 1, valeur qui est en excellent accord avec celle trouvée précédemment (165 meq/100 g) par neutralisation des trois premiers groupes acides par la soude N/10 compte tenu de la quantité de CO_2 physisorbé.

b) Méthylation par le diazométhane

Un échantillon de Carbolac 1 est dispersé dans du toluène bidistillé dans lequel on fait barboter le diazométhane (préparé par décomposition de la nitrosométhylurée). On laisse réagir jusqu'à saturation du toluène en diazométhane et persistance de la coloration jaune ainsi formée durant 12 heures.

Après traitement, le noir de carbone est purifié par extraction prolongée au toluène. Sur une prise d'échantillon on hydrolyse, en milieu acide chlorhydrique, les esters méthyliques formés, puis on soumet les deux échantillons avant et après hydrolyse aux quatre bases. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

TABLEAU II_5

Meq de base consommée/100 g	Avant hydrolyse	Après hydrolyse
$Na\ O\ C_2\ H_5$	82	144
Na OH	73	96
$Na_2\ CO_3$	47	92
$Na\ H\ CO_3$	19	50

On constate :

- Que le nombre de groupes acides neutralisables par $Na\ H\ CO_3$ a fortement diminué, ceux-ci étant transformés en esters méthyliques par le diazométhane comme le montre la facilité avec laquelle ils sont régénérés par hydrolyse acide. Le fait qu'il en subsiste encore doit être attribué à une réaction incomplète du diazométhane.

- Que le nombre de groupes neutralisables par $Na_2 CO_3$ a été restreint mais de façon moins notable que précédemment. On passe de 44 à 47 - 19 = 28 meq/g. Ceci est dû vraisemblablement aux lactones ne donnant pas de réaction avec $CH_2 N_2$ (δ lactones). La valeur obtenue ainsi 16 meq/100 g est à rapprocher de celle de GARTEN (35).

- Que l'ensemble des groupes acides neutralisables par NaOH a diminué. Après hydrolyse, on retrouve sensiblement la valeur obtenue avec $Na_2 CO_3$ (96 meq/100 g au lieu de 102), ce qui montre que le troisième groupe acide a été masqué à la soude par le traitement au diazométhane. On a formé des éthers méthyliques non hydrolysables en milieu acide chlorhydrique. Le troisième groupe est par conséquent constitué par les groupements phénoliques superficiels du Carbolac 1.

c) Dosage des acides carboxyliques par la méthode à l'acétate de calcium

La méthode repose sur la réaction suivante :

$$2\ \text{Noirs} - \text{COOH} + (\text{AC})_2\ \text{Ca} \longrightarrow \text{Noir} - \text{COO} \diagdown \diagup \text{Ca} \quad + 2\ \text{ACH}$$
$$\text{Noir} - \text{COO} \diagup$$

Le dosage de l'acide acétique déplacé donne une teneur en groupements acide carboxylique égale à 60 - 70 meq/100 g, c'est-à-dire une teneur comparable à celle trouvée par neutralisation de ces mêmes fonctions par le bicarbonate de sodium.

En définitive, on peut dire que le premier groupe acide est constitué par des groupements carboxyliques, le troisième par des phénols alors qu'il existe toujours une incertitude sur la nature des groupes II (forme lactone ou lactol) et IV (groupe carbonyle).

III B) Evolution des fonctions oxygénées superficielles des charbons oxydés et activés

L'oxydation et l'activation d'un charbon se traduisent par une modification de ses propriétés acides et basiques. Nous nous proposons d'appliquer les méthodes de BOEHM et de GARTEN WEISS à l'étude des groupes acides et basiques de nos échantillons de charbons minéraux oxydés et activés.

a) Analyse élémentaire des échantillons oxydés et carbonisés

Les tableaux II_6 et II_7 rassemblent les résultats fournis par l'analyse élémentaire des charbons oxydés et carbonisés.

La série 1, 2, 3 et 4 indique que l'oxydation entraîne une diminution des taux de carbone et d'hydrogène et une augmentation notable du taux d'oxygène, tandis que les taux de cendres, d'azote et de soufre restent pratiquement constants (Tableau II_6).

TABLEAU II_6

N° échantillon	Cendres %	C %	H %	N %	S %	O % dosage par voie directe
1	0,70	91,30	3,94	1,39	0,84	2,41
2	0,72	88,73	3,52	1,33	0,71	5,49
3	0,68	86,68	3,32	1,31	0,75	7,74
4	0,70	85,59	3,02	1,34	0,70	9,17

La carbonisation de ces échantillons (série 1', 2', 3' et 4') provoque le départ de produits riches en oxygène, ce qui se traduit par une augmentation des taux de carbone et de cendres, ainsi qu'une diminution des taux d'hydrogène et d'oxygène (comparaison des tableaux II_6 et II_7).

TABLEAU II_7

N° échantillon	Cendres %	C %	H %	N %	S %	O % par différence
1'	1,1	92,85	2,50	1,30	0,7	1,55
2'	1,1	92,80	2,30	1,25	0,7	1,85
3'	1,1	92,70	2,25	1,25	0,7	2,00
4'	1,1	91,60	2,30	1,35	0,8	2,85

L'analyse élémentaire des cendres a donné les résultats suivants :

SiO_2	46,20 %
Al_2O_3	36,80 %
Fe_2O_3	8,5 %
CaO	3,05 %
MgO	0,25 %
K_2O	2,20 %
Na_2O	0,70 %
SO_3	0,85 %

b: Etude de l'évolution des taux d'oxygène des échantillons oxydés, carbonisés et activés

La quantité des oxydes superficiels étant fonction de l'oxygène présent en surface du carbone, nous avons été amenés à déterminer cette valeur pour nos différents échantillons (tableau II_8).

TABLEAU II_8

Echantillons de départ	O % par voie directe	Echantillons carbonisés sous N_2 à 650° C	O % par différence	Echantillons activés à 50 %	O % par voie directe	Echantillons activés à 60 %	O % par voie directe	Echantillons activés à 70 %	O % par voie directe
1	2,41	1'	1,55	5	0,97	6	0,98	7	1,08
2	5,49	2'	1,85	8	1,47	9	0,89	10	1,12
3	7,74	3'	2,00	11	1,15	12	0,87	13	0,99
4	9,17	4'	2,85	14	1,06	15	0,96	16	0,80

Ce tableau met en évidence une diminution importante des taux d'oxygène après activation. Les charbons actifs ainsi obtenus présentent des valeurs du même ordre de grandeur.

En conclusion on doit donc s'attendre à ce que ces échantillons soient nettement moins riches en oxydes superficiels que les produits de départ, le taux d'usure ne modifiant que faiblement ce fait.

c) Influence de la purification au toluène des échantillons sur leurs taux d'oxygène

Les déterminations des groupes acides et basiques ont été effectuées sur des échantillons purifiés par extraction prolongée au toluène, traitement susceptible de modifier leur teneur en oxygène (obtention d'extraits colorés).

Le tableau II_9 indique une diminution des taux d'oxygène des charbons oxydés 2, 3 et 4 (départ de produits riches en oxygène), tandis que pour le charbon initial (N° 1) et les charbons activés, ce taux augmente (élimination de produits de dégradation pauvres en oxygène).

TABLEAU II_9

N° échantillon	O % déterminé par voie directe avant extraction au toluène	O % déterminé par voie directe après extraction au toluène
1	2,41	4,42
2	5,49	4,74
3	7,74	5,53
4	9,17	8,21
5	0,97	1,87
6	0,98	1,37
7	1,08	1,15

On constate d'autre part qu'après purification, le taux d'oxygène décroît nettement avec le taux d'usure ; on peut donc prévoir une modification sensible des différentes fonctions oxygénées au cours de l'activation.

III Ba) Etude de la répartition des groupes acides et basiques des charbons oxydés et activés

Les neutralisations des différents groupes acides et basiques ont été effectués respectivement selon les méthodes de BOEHM et de GARTEN et WEISS (Tableau II_{10}).

Pour caractériser les fonctions basiques, nous avons fait une étude à la fois sur un échantillon dégazé et non dégazé de façon à vérifier l'influence de l'oxygène sur les quantités d'acide absorbées. Le mode opératoire est le suivant :

Un poids connu d'échantillon (environ 1 g) est placé dans 50 cm^3 HCl $\frac{N}{10}$, agité pendant 48 heures à température ambiante, puis décanté. La quantité HCl consommée est déterminée sur une prise de la solution surnageante. (Pour l'échantillon dégazé, la solution HCl $\frac{N}{10}$ est introduite sous atmosphère inerte (N_2) ; rappelons en effet que d'après la théorie de GARTEN et WEISS (15), seul l'oxygène dissous dans la solution HCl peut permettre une certaine chimisorption de l'acide chlorhydrique sur les fonctions chromènes).

Comme les échantillons possèdent des surfaces spécifiques différentes, nous avons rapporté les quantités de base et d'acide consommées, non plus à 100 grammes de produit, mais à 10^4 m^2 de surface. Il est généralement admis que les fonctions chimiques se trouvent sur les parties les plus accessibles. C'est pour cette raison que nous avons pris, pour les échantillons non activés, la surface externe obtenue à partir d'adsorption d'azote à - 195° C selon la méthode - t décrite par de BOER (voir chapitre sur la détermination de la texture poreuse).

Les résultats du tableau II_{10}, exprimés en meq/10^4 m^2 indiquent que l'acidité augmente avec la température d'oxydation (série 1, 2, 3, 4) ainsi que la teneur en groupes chromènes. Pour les charbons actifs, les taux d'acidité et de basicité sont tous du même ordre de grandeur et décroissent légèrement avec le taux d'usure : résultats

TABLEAU II$_{10}$

N°	Bases consommées meq/100g à ± 1meq				CO_2 adsorbé	HCl consommé	HCl consom-mé	Surface Spéci-fique	Bases consommées meq/$10^4 m^2$				HCl consommé	HCl consom-mé
	$NaHCO_3$	Na_2CO_3	NaOH	$NaOC_2H_5$ val. cor.	meq/100g	meq/100g non dégazé	meq/100g dégazé	m^2/g	$NaHCO_3$	Na_2CO_3	NaOH	$NaOC_2H_5$ val. cor.	meq/$10^4 m^2$ non dégazé	meq/10^4 dégazé
1	6(1)	13(2)	20(3)	27(4)	—	2,5	—	3,6	180	360	556	750	69,5	—
2	3(1)	9(3)	15(5)	21(7)	2	3,5	—	1,3	231	692	1154	1515	269	—
3	10(1)	30(3)	50(5)	70(7)	6	4,0	—	0,6	1167	5000	8333	11667	667	—
4	30(1)	60(2)	90(3)	—	9	4,0	—	0,6	5000	10000	15000	—	667	—
5	0	7(1)	21(3)	45(7)	9	41	20	950	0	0,7	2,2	4,7	4,3	2,1
6	0	7(1)	21(3)	42(6)	10	43	21	1170	0	0,6	1,8	3,6	3,7	1,8
7	0	6(1)	19(3)	38(6)	10	47	38	1320	0	0,5	1,4	2,9	3,5	2,9
8	0	6(1)	17(3)	37(6)	11	41	23	1090	0	0,6	1,6	3,4	3,8	2,1
9	0	5(1)	17(3)	35(7)	11	44	—	1150	0	0,4	1,5	3,0	3,8	—
10	0	5(1)	20(4)	35(7)	13	47	—	1330	0	0,4	1,5	2,6	3,5	—
11	0	6(1)	24(4)	45(7)	10	—	—	1010	0	0,6	2,4	4,4	—	—
12	0	6(1)	24(4)	43(7)	11	—	—	1190	0	0,5	2,0	3,6	—	—
13	0	5(1)	19(4)	38(7)	11	—	—	1300	0	0,4	1,5	2,9	—	—
14	0	5(1)	19(4)	37(7)	12	42	—	1015	0	0,5	1,9	3,6	4,1	—
15	0	5(1)	20(4)	30(6)	13	46	—	1180	0	0,4	1,7	2,5	3,9	—
16	0	5(1)	18(4)	29(6)	13	54	—	1370	0	0,4	1,3	2,1	3,9	—

qui confirment les hypothèses émises antérieurement en étudiant l'évolution des taux d'oxygène. L'activation fait aussi disparaître le groupe acide carboxylique responsable de la consommation de bicarbonate de sodium.

Les constatations de BOEHM, à savoir que les quantités de $NaHCO_3$, Na_2CO_3, NaOH et $NaOC_2H_5$ neutralisées par les groupes acides forment entre elles des rapports simples, sont vérifiées sur les échantillons de carbone comme le montrent les valeurs portées entre parenthèses dans le tableau II_{10}. Pour les charbons actifs, la valeur prise comme référence est la quantité de Na_2CO_3 consommée. On obtient ainsi des rapports simples et ceci quel que soit l'échantillon activé et son taux de gazéification. Il apparaît donc que l'établissement de ces rapports dépend en grande partie du traitement subi en dernier lieu par les échantillons de charbon.

Il est remarquable de constater que la forme H du carbone devient plus importante lorsque la température d'oxydation s'élève. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux observés par BOEHM sur d'autres échantillons (25, 26). D'autre part, l'acidité et la basicité totale des charbons actifs sont du même ordre de grandeur et varient dans le même sens avec le taux d'usure. Enfin, on vérifie expérimentalement que la présence d'oxygène joue un rôle important sur les quantités d'HCl absorbées (10).

On peut, en accord avec les hypothèses de BOEHM et de GARTEN et WEISS, calculer la répartition des groupes oxygénés superficiels des seize échantillons de charbon (Tableau II_{11}).

On constate dans la plupart des cas que les teneurs en groupes phénoliques et carbonyles sont comparables. L'exploitation des résultats en fonction de la surface et non du poids permet de compléter une partie des observations de BOEHM et de montrer que les formes H et L d'un même échantillon évoluent dans le même sens au cours d'une réaction d'oxydation ou d'activation. Cela laisse envisager la possibilité d'une relation entre ces deux formes, que nous n'avons pu cependant établir.

Une étude plus générale des phénomènes d'oxydation des carbones a été entreprise récemment au laboratoire par EHRBURGER. Bien que ce travail ne soit pas terminé, et que le mode d'oxydation choisi (O_3 à basse température) soit très différent du nôtre, il semble que les premiers résultats confirment pour une partie du moins (évolution des fonctions acides), les conclusions auxquelles nous sommes parvenus pour notre part.

TABLEAU II_{11}

N° échantillon	Forme L Groupes acides meq/10^4 m^2				Forme H Groupes basiques meq/10^4 m^2
	carboxyliques	lactones	phénols	carbonyles	chromènes
1 Charbon initial	180	180	196	194	69,5
2 oxydé 5 h à 225° C	231	461	462	461	269
3 oxydé 5 h à 275° C	1 667	3 333	3 333	3 334	667
4 oxydé 5 h à 325° C	5 000	5 000	5 000	-	667
5 50 % d'usure	0	0,7	1,5	2,5	4,3
6 60 % d'usure	0	0,6	1,2	1,8	3,7
7 70 % d'usure	0	0,5	0,9	1,5	3,5
8 50 % d'usure	0	0,6	1,0	1,8	3,8
9 60 % d'usure	0	0,4	1,1	1,5	3,8
10 70 % d'usure	0	0,4	1,1	1,1	3,5
11 50 % d'usure	0	0,6	1,8	2,0	-
12 60 % d'usure	0	0,5	1,5	1,6	-
13 70 % d'usure	0	0,4	1,1	1,4	-
14 50 % d'usure	0	0,5	1,4	1,7	4,1
15 60 % d'usure	0	0,4	1,3	0,8	3,9
16 70 % d'usure	0	0,4	0,9	0,8	3,9

III Bb) Conclusion

Cette étude nous a permis de corroborer les constatations expérimentales de BOEHM et coll. et de suivre l'évolution des groupements oxygénés superficiels d'un charbon soumis à une oxydation et à une activation progressive. On constate que la teneur en groupements acides et basiques des échantillons activés est faible et ne décroît que très lentement avec les taux de gazéification. De plus, pour tous les échantillons de charbon, les quantités de différentes fonctions acides sont dans des rapports simples.

II° PARTIE

PROPRIETES PHYSIQUES DES ECHANTILLONS

CHAPITRE III

ETUDE DE LA TEXTURE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

I) INTRODUCTION

L'étude de la texture par microscopie électronique garde un caractère essentiellement qualitatif, elle donne cependant des résultats très intéressants sur l'aspect et la forme des différentes catégories de pores ou d'irrégularités superficielles d'une substance poreuse.

La plupart des travaux déjà effectués sur les charbons portent sur des clichés obtenus par des observations directes (54), par l'étude de coupes ultra-minces (55), ou bien par la méthode des répliques (56), (57), (58). Cependant, la technique des répliques ne donnant pas des reproductions suffisamment fidèles, on peut avantageusement remplacer cette dernière méthode par une observation directe au microscope électronique à balayage dont la profondeur de champ est nettement supérieure à celle obtenue par microscopie électronique classique.

Nous avons donc étudié nos échantillons de trois façons différentes :

1°) Par microscopie électronique à transmission
   a) observation directe
   b) observation de coupes ultra-minces

2°) Par microscopie électronique à balayage
   - observation directe

II) ETUDE DE LA POROSITE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION

Cet appareil dont le pouvoir séparateur est très élevé, permet de discerner les détails dont les dimensions sont supérieures à une vingtaine d'angströms ; c'est ainsi qu'une étude analytique très

fine de la surface externe et de la porosité interne de nos produits a pu être faite par une observation directe et par examen de coupes ultra-minces.

La technique des coupes ultra-minces que nous avons utilisée diffère notablement des méthodes classiques (55) : elle est due à KASSENBECK (59) et consiste à faire précipiter du sulfure d'argent à l'intérieur des pores. Pour cela, l'échantillon est dégazé à 150° C durant une nuit sous un vide dynamique de 10^{-4} à 10^{-5} torr, de façon à lui faire adsorber ultérieurement une quantité maximum d'hydrogène sulfuré, (adsorption effectuée à 20° C sous une atmosphère).

Le produit est ensuite lavé à l'alcool afin de retirer la majeure partie de l'hydrogène sulfuré retenu en surface puis placé dans une solution de nitrate d'argent où il séjourne pendant vingt quatre heures.

L'échantillon ainsi traité est à nouveau lavé à l'alcool puis séché à l'étuve avant d'être enrobé dans une solution de polymère thermo-durcissable, afin de pouvoir effectuer, dans les meilleures conditions, des coupes ultra-minces. (Voir détails techniques en appendice).

Sur les clichés des figures III_1 et III_2, l'examen par voie directe semble montrer un lissage de la surface externe en fonction de l'attaque oxydante (séries 1, 2, 3 et 4) tandis que l'examen des charbons actifs (échantillon n° 13) permet d'observer une forme spongieuse caractéristique (54).

Sur les clichés des coupes ultra-minces où apparaissent les pores dans lesquels a eu lieu la précipitation du sulfure d'argent, nous constatons que la porosité augmente avec la teneur en oxygène des produits oxydés (série 1, 2, 3 et 4), et que pour les charbons actifs, le réseau de pores est très dense et se présente sous une forme très ramifiée.

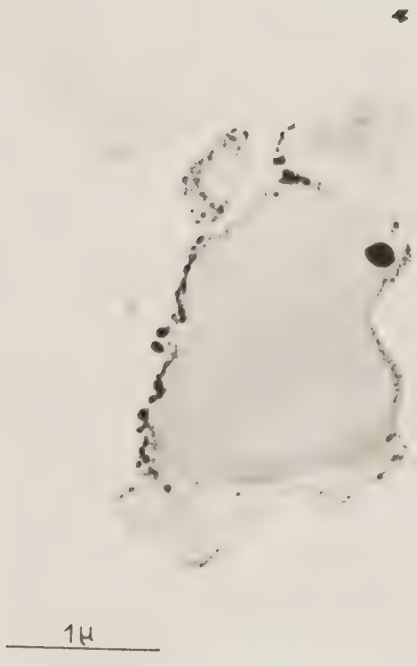
Une étude de la répartition des pores sur l'échantillon n° 13 nous a permis de vérifier que le sulfure d'argent ayait surtout précipité à l'intérieur des pores de transition (D > 20 A), le réseau des micropores (D < 20 A) n'ayant pratiquement pas été touché. La méthode que nous avons utilisée permet donc une étude qualitative des pores de diamètre supérieur à 20 Å .

FIGURE III 1

Etude directe

(a)

Coupe



(b)

Echantillon N° 1

(c)

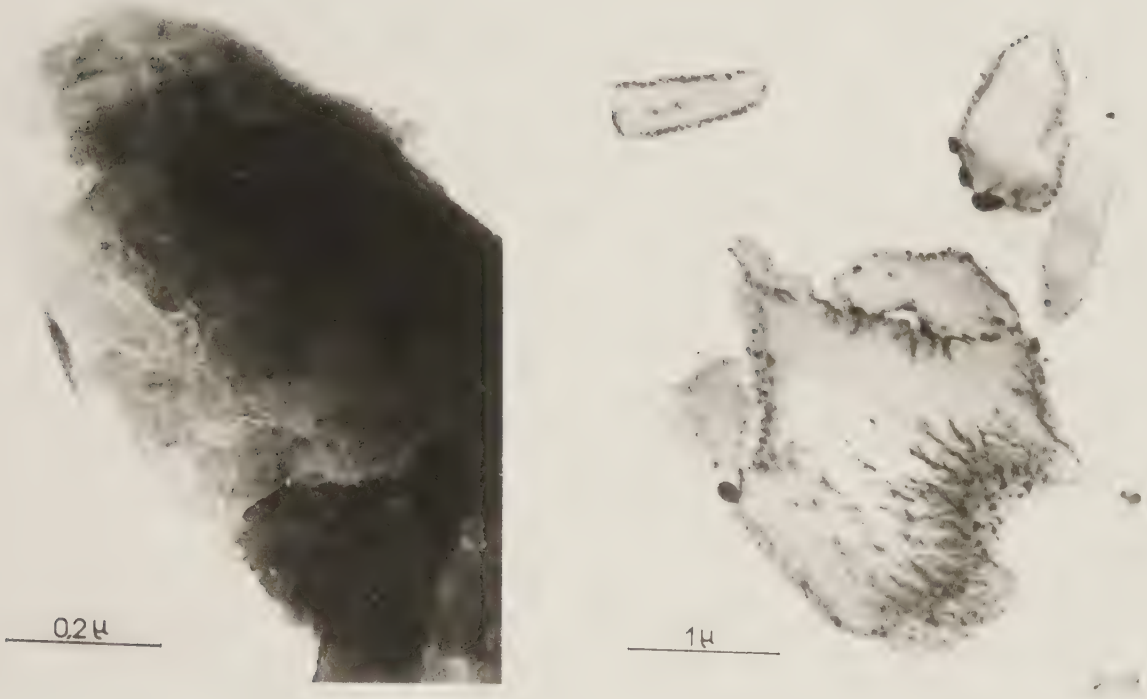
(d)

Echantillon N° 3

FIGURE III$_2$

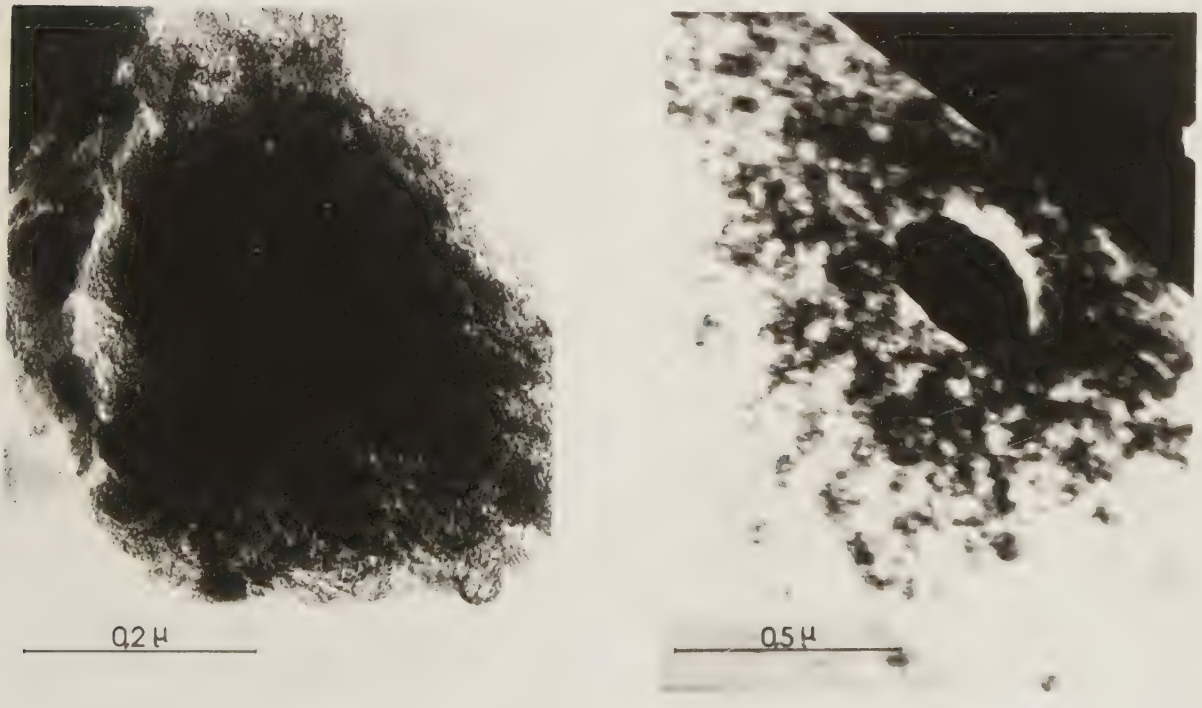
Etude directe

Coupe



(a) (b)

Echantillon N° 4



(c) (d)

Echantillon N° 13

III) ETUDE DE LA TEXTURE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

Afin d'éviter l'utilisation de répliques dont la fidélité peut être contestée, nous avons entrepris avec l'aide de Mr PAPIRER une étude par microscopie électronique à balayage.

L'emploi du microscope électronique à balayage ne s'est généralisé que tout récemment, bien que le principe en soit déjà connu dès 1935. Les avantages de cet appareil proviennent de la formation de l'image qui est obtenue sans l'intermédiaire de lentilles. On peut en résumer le principe comme suit : fig. III_3 a.

Un faisceau d'électrons d'ouverture comprise entre 80 et 100 Å, accéléré sous une tension de 5 à 20 KV, balaie la surface de l'échantillon en 1 000 lignes. En chaque point de la surface, le faisceau primaire suscite des électrons secondaires qui sont attirés par l'intermédiaire d'un champ électrique sur un collecteur contenant un scintillateur transformant l'énergie des électrons en photons. Les impulsions lumineuses produites sont amplifiées par un photomultiplicateur, dont la tension modulée de sortie est utilisée pour former le contraste sur un tube cathodique, le balayage de ce dernier étant synchronisé avec celui du faisceau explorant l'échantillon.

Le contraste de l'image dépend de trois facteurs.

1°) Du pouvoir émetteur d'électrons secondaires de la substance étudiée ou encore de sa nature chimique. Ce fait est intéressant lorsque l'on observe une surface plane dont la composition élémentaire est hétérogène.

Pour une surface rugueuse, le pouvoir émetteur dépend principalement des deux autres facteurs.

2°) De l'inclinaison de la surface de l'objet par rapport au faisceau primaire (par exemple si le faisceau frappe verticalement la surface, un nombre restreint d'électrons secondaires sera enregistré).

3°) De l'orientation de l'objet par rapport au collecteur.

Dans ces conditions, la profondeur de champ est au moins 300 fois supérieure à celle donnée par un microscope électronique classique. L'observation de la figure III_3 b permet d'illustrer ce fait. Il s'agit de l'échantillon carbonisé (n° 4').

Sur le bloc le plus important, on peut distinguer des fêlures dans la masse carbonée. Signalons que pour éviter des phénomènes de charge de la surface, nous avons été amenés à déposer sur l'échantillon une couche métallique (Pt, Au) par évaporation sous vide.

Les clichés III_3 c et III_3 d montrent l'aspect de la surface d'un échantillon carbonisé (n° 4'). La surface est parsemée d'irrégularités, de diamètres voisins de 3 000 Å et de fêlures causées vraisemblablement par les gaz s'échappant de la masse carbonée au cours de la carbonisation. Le diamètre des fêlures est de l'ordre de 300 à 400 Å ; valeurs qui sont du même ordre de grandeur que celles déterminées par diffusion des rayons X aux petits angles (Voir chapitre VI).

Les clichés III_3 e et III_3 f ont été obtenus avec un échantillon de charbon actif (n° 16). La surface apparaît plus lisse et est parcourue de failles dont les ouvertures présentent un diamètre de 800 Å environ.

On peut résumer l'ensemble de ces résultats comme suit :

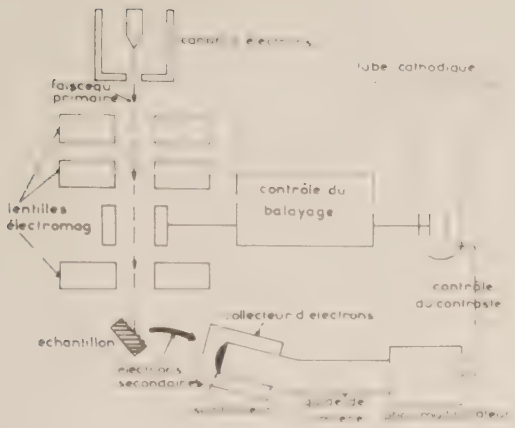
- L'oxydation se traduit essentiellement par un lissage de la surface et fait apparaître des pores de diamètre supérieur à 20 Å qui conditionnent vraisemblablement l'accès vers les micropores. (Trop petits pour être détectables en microscopie électronique).

- La carbonisation crée des fissures dont les ouvertures ont des diamètres voisins de 300 à 400 Å.

- L'activation semble éliminer les aspérités de surface et développer considérablement le réseau des pores de transition, le charbon actif se présente alors sous un aspect spongieux très typique.

FIGURE III 3

(a) APPAREIL



(b) Echantillon N° 4'

0,2 mm

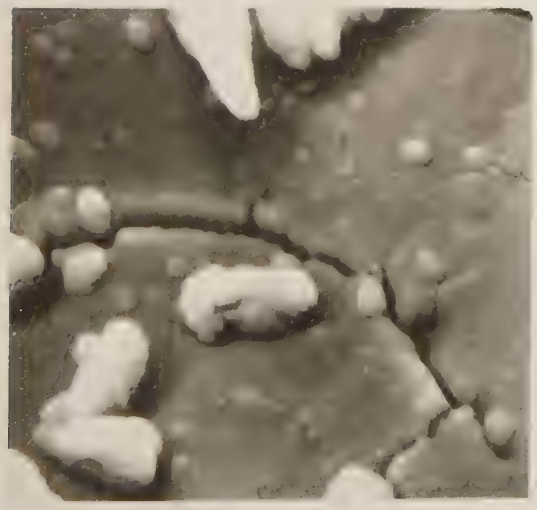
(c) Ecnantillon N° 4'

1μ

(d) Echantillon N° 4'

1μ

(e) Echantillon N° 16



1μ

(f) Echantillon N° 16

1μ

CHAPITRE IV

APPAREILLAGE UTILISE POUR L'ETUDE DE L'ADSORPTION DES GAZ

I) INTRODUCTION

Dans le précédent chapitre, nous avons pu suivre grâce à la microscopie électronique, l'évolution et l'aspect d'une partie de la porosité de nos échantillons. Bien que cette technique soit très précieuse pour l'étude des corps microporeux, elle ne permet pas, du moins dans le cas des charbons minéraux, d'obtenir des ordres de grandeur sur les volumes et surfaces des différentes catégories de pores. Pour y parvenir, plusieurs techniques sont utilisables : adsorption gazeuse, porosité au mercure, diffusion des rayons X aux petits angles. Dans le cas où la majeure partie de la porosité est accessible, ce sont les phénomènes d'adsorption, qui grâce à des lois théoriques aujourd'hui bien connues, donnent le maximum de renseignements. En général, pour éviter de fausser les mesures par des phénomènes parasites de chimisorption , on travaille à basse température avec des gaz si possible chimiquement inertes (N_2, Ar, Kr, CO_2 etc...). Les quantités de gaz adsorbées peuvent être déterminées par volumétrie ou par gravimétrie. De nombreux articles sont consacrés à ces appareils parmi lesquels on peut citer celui de JOY (60).

Pour notre part, afin de pouvoir tracer une isotherme complète d'adsorption - désorption, nous avons construit un appareil du type volumétrique analogue au micro-B.E.T. mis au point récemment en Hollande par de BOER et coll. (2). Cet appareil, outre son emploi classique, va nous permettre grâce à une technique mise au point au laboratoire et à une interprétation due à LESPINASSE (62, 63) de tracer une isotherme d'adsorption même pour des quantités totales de gaz adsorbées très faibles, comme c'est le cas par exemple pour l'adsorption de l'hélium à température ambiante.

II) APPAREIL ET TECHNIQUE EXPERIMENTALE

Parmi les nombreux appareils volumétriques décrits dans la littérature, le micro-B.E.T. de de BOER présente l'ensemble des caractéristiques suivantes :

a) La quantité d'échantillon utilisé est faible (entre 100 et 300 mmg), ce qui réduit au maximum les perturbations thermiques dues aux phénomènes d'adsorption - désorption de gaz.

b) Le volume mort de l'enceinte de mesure est très petit, ce qui permet de déterminer avec précision les quantités de gaz adsorbées.

c) Les volumes adsorbés sont obtenus de façon cumultative (par introductions successives).

d) La température T du bain de mesure est déterminée de façon permanente.

e) On peut suivre de façon continue, par mesure de pression, l'évolution de l'équilibre gazeux à l'intérieur de l'enceinte de mesure.

f) L'appareil peut fonctionner indéfiniment, ce qui permet d'attendre le temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre gazeux après chaque nouvelle introduction de gaz.

g) On peut tracer l'isotherme d'adsorption - désorption avec autant de points qu'on le désire.

Cet appareil est schématisé sur la figure $IV_{1\,a}$ et comporte les parties suivantes :

a) une burette à gaz (B) thermostatée, graduée au 1/10 de cm^3,

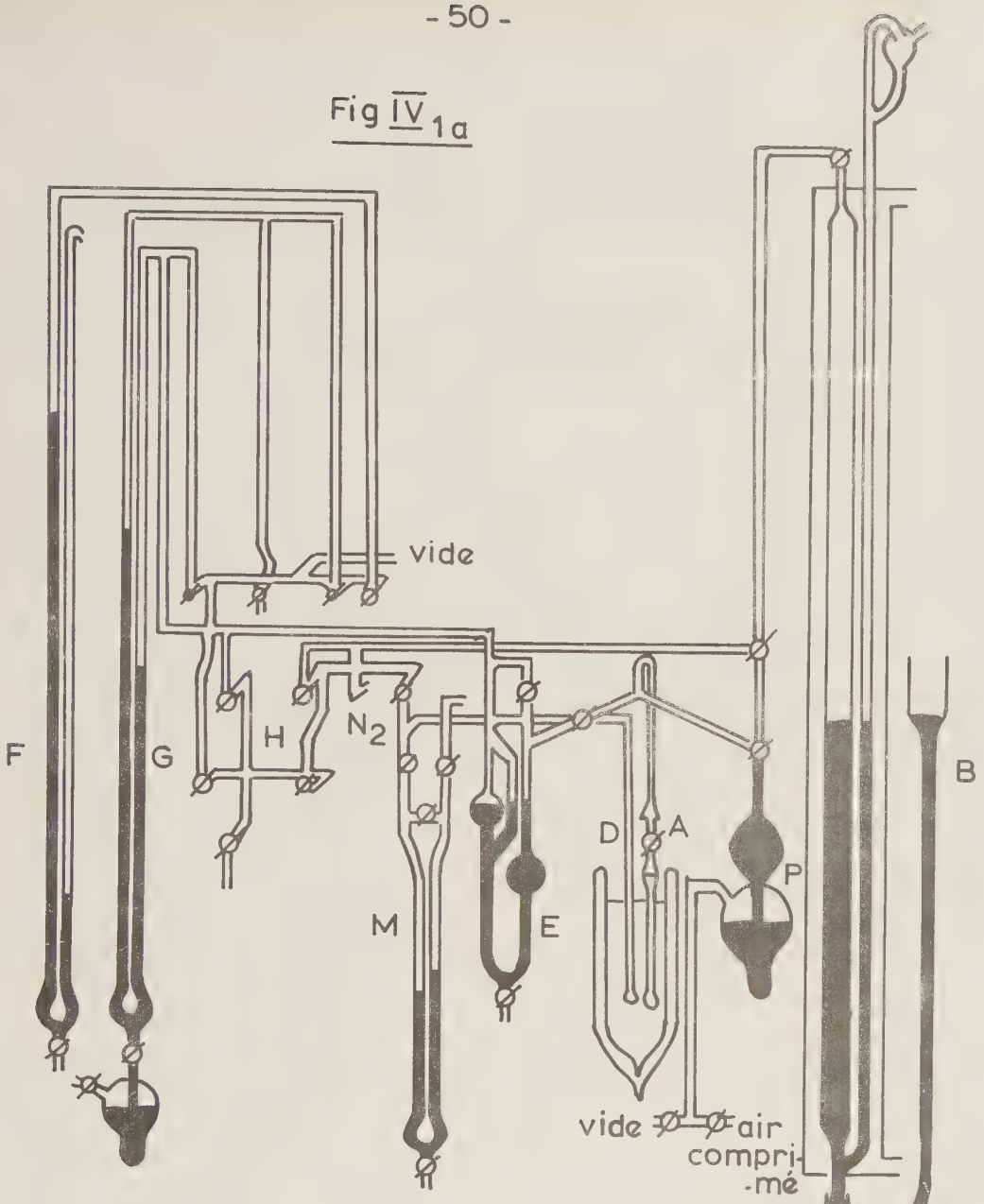
b) une pompe à mercure (P) permettant de véhiculer une quantité connue de gaz de la burette (B) à l'enceinte de mesure (A),

c) un manomètre différentiel (E), en capillaire calibré, relié à l'enceinte de mesure (A) et à un manomètre absolu (G),

d) un baromètre (F) permettant de déterminer la pression atmosphérique,

e) un manomètre différentiel (M), relié à une ampoule (D), qui permet d'obtenir la tension de vapeur de l'adsorbat à la température T du bain de mesure,

Fig IV 1a



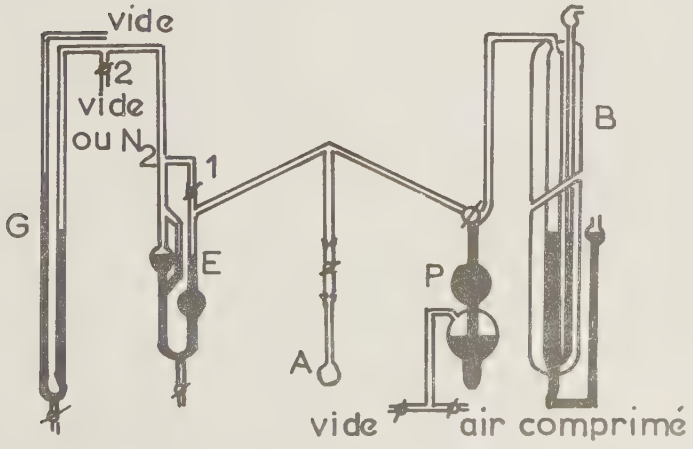


Fig IV 1b

f) un jeu de robinets (H) permettant de faire le vide dans l'enceinte de mesure (A) ou d'établir une certaine pression Pg dans le manomètre G.

Dans un but de simplification, on peut schématiser cet appareil (fig. IV_1 (b)) de façon à n'en conserver que la partie essentielle.

Au début de l'expérience, on fait le vide dans l'enceinte de mesure (A) en ouvrant les robinets 1 et 2. Une fois qu'un vide suffisant est établi (10^{-4} torr), on ferme les robinets 1 et 2. On introduit ensuite à l'aide de la pompe à mercure (P) une quantité connue de gaz dans l'enceinte de mesure (A), ce qui provoque dans celle-ci, une certaine pression P. Par l'intermédiaire du robinet 2, on peut contrebalancer cette pression en établissant dans le manomètre G une pression Pg aussi voisine que possible de P. La différence algébrique de pression entre l'enceinte de mesure (A) et le manomètre (G) est donnée par le manomètre différentiel (E) sur lequel on lit la pression P_E. Il en résulte que :

$$P = Pg - P_E$$

On voit, dans ces conditions, que le manomètre différentiel (E) permet de conserver à l'enceinte de mesure (A) un volume mort à peu près constant et ceci quelle que soit la pression, et de plus de suivre, sans le perturber, l'équilibre gazeux à l'intérieur de la cellule de mesure (A) (l'équilibre est atteint quand P_E reste constant).

CHAPITRE V

ADSORPTION DE L'HELIUM PAR LES SURFACES SOLIDES A TEMPERATURE AMBIANTE

I) INTRODUCTION

L'hélium est souvent utilisé comme fluide pycnométrique pour la détermination des densités des poudres (charbons actifs, noirs de carbone, silices, alumines, etc...). On a longtemps pensé que ce gaz ne s'adsorbe pas, ou très peu, à température ambiante, sur la substance étudiée (64, 65). Cependant, il a été signalé récemment (66) que cette adsorption n'est pas entièrement négligeable et peut entraîner des erreurs importantes (plus de 14 %) dans les déterminations des densités "vraies" de certains carbones. Afin d'éliminer cette source d'erreurs, MAGGS et coll. (67) mesurent les densités à l'hélium de divers carbones (charbons actifs, graphites) à température élevée (580° K). Les valeurs obtenues sont choisies par ces auteurs pour classer les carbones en deux groupes : ceux qui adsorbent des quantités notables d'hélium à température ambiante et ceux pour lesquels cette adsorption ne peut être décelée.

KINI et STACY (68) constatent que la capacité d'adsorption par unité de surface croît avec la densité. Il ne semble cependant pas que ce phénomène soit uniquement lié à l'étendue de la surface (69) car KIPLING et coll. (70) ont remarqué que certains carbones adsorbent davantage à température élevée : ce qui pourrait provenir d'une ouverture de la microporosité (pores de diamètres inférieurs à 100 Å) sous l'influence du traitement thermique. S'il en est bien ainsi, la texture superficielle des carbones jouerait un rôle dans l'adsorption de l'hélium.

ASH et coll. (71), en effectuant des mesures d'écoulement gazeux à travers un noir de carbone (Carbolac 1) à diverses pressions et températures, aboutissent à la même conclusion. Toutes ces observations ont été reprises en détail par BASTICK et coll. (72). Ces auteurs ont vérifié le rôle important de la microtexture sur l'adsorption de l'hélium, et en particulier, la variation de la densité à l'hélium avec la température.

Il apparaît donc comme à peu près certain que l'hélium s'adsorbe à la surface des solides et que cette adsorption est liée à la texture de l'échantillon. Une telle hypothèse serait facilement vérifiée par la connaissance de l'isotherme d'adsorption. Or, jusqu'à présent, ceci était impossible, sauf pour des fortes pressions où l'on peut déterminer par gravimétrie les quantités totales adsorbées.

Nous avons résolu ce problème en observant qu'en présence d'un échantillon carboné, le coefficient K de l'équation de de BOER ($\frac{1000\ \Delta V}{P_g - P_E} = V_d - KP_E$ voir paragraphe III) ne demeurait pas constant, mais variait avec la pression. De plus, cette variation était indiscutablement liée à la texture de la surface carbonée utilisée.

Dès 1966, il nous a semblé que cette adsorption devait permettre l'étude de la texture poreuse d'une surface solide, car cette propriété est apparue générale et nous avons observé qu'elle se retrouvait pour toutes les surfaces solides étudiées (73, 74, 75).

L'interprétation théorique de ces résultats a pleinement confirmé nos prévisions, elle repose sur une relation établie par LESPINASSE.

II) RELATION DE LESPINASSE

Pour la clarté de l'exposé, nous allons encore schématiser le micro-B.E.T. de de BOER pour ne garder que la partie indispensable à la démonstration (fig. V_1 a).

Cet appareil simplifié comporte :

a) une enceinte de mesure (A),

b) un ensemble (B) permettant d'introduire un nombre connu n_t de molécules de gaz dans (A),

c) un système (M) permettant de lire la pression qui règne dans (A),

d) un appareillage (R) destiné à faire le vide dans (A),

e) un petit piston (S) relié à (A) et dont on peut faire varier la position d'une élongation ± X par rapport à une position origine O

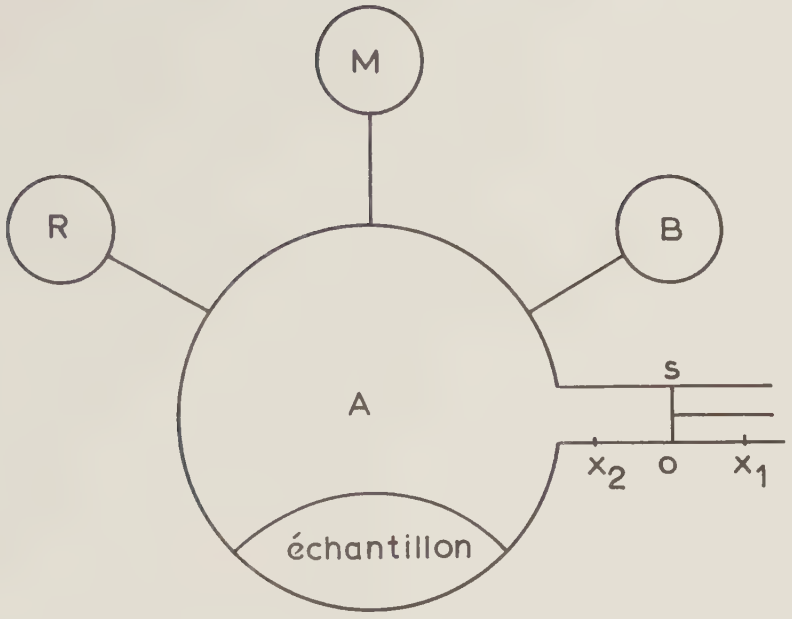


Fig $\overline{V}_{1a}$

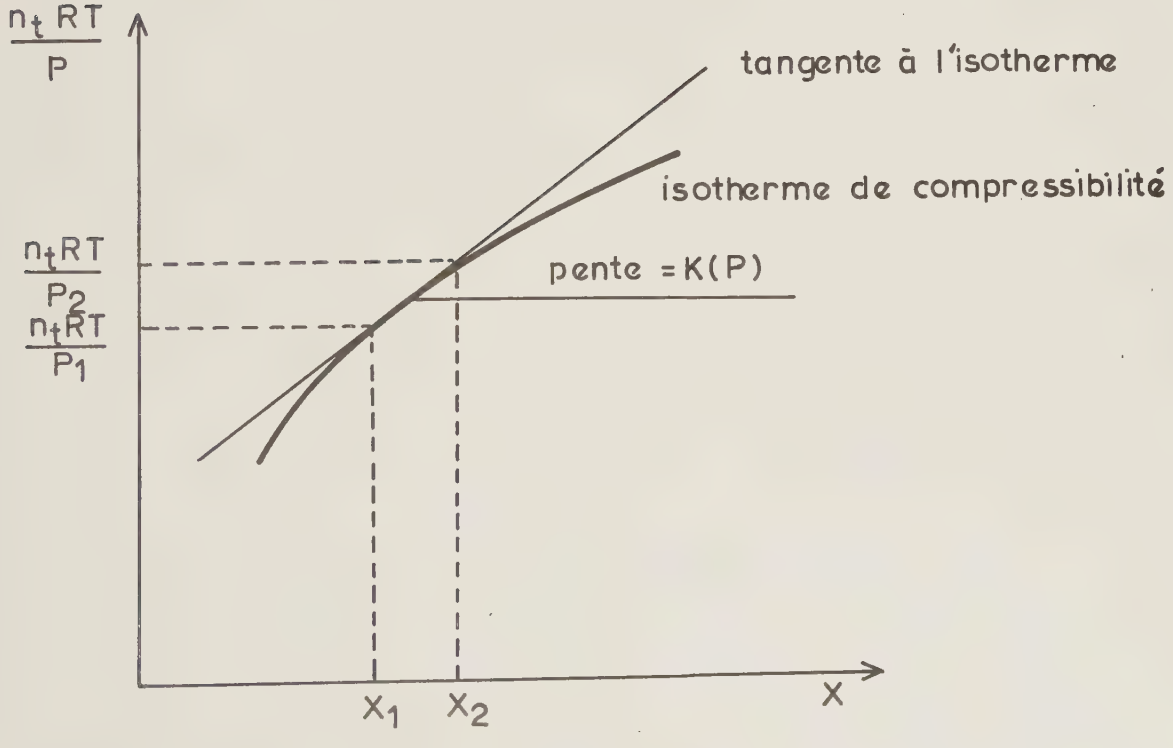


Fig $\overline{V}_{1b}$

arbitrairement choisie (ce piston (S) joue le rôle du manomètre différentiel (E) - voir schéma fig. IV_1 b -).

Nous appellerons V le volume de l'enceinte (A) et V_o la valeur particulière de ce volume pour la position origine O du piston.

Si S est la section du piston, V et V_o sont donc reliés entre eux par la relation :

$$V = V_o - S\ X$$

A) Cas de l'enceinte (A) ne contenant pas d'échantillon

Le problème est ici fort simple. Supposons que l'on ait introduit, après avoir fait le vide, un nombre n_t connu de moles de gaz. Si le gaz est parfait, on a :

$$P\ V = n_t\ R\ T$$

ou
$$\frac{n_t\ RT}{P} = V = V_o - S\ X \qquad (I)$$

Dans un système d'axes orthonormés $\left(\frac{n_t\ RT}{P} ; V \right)$, on peut pour plusieurs valeurs de X, tracer l'isotherme de compressibilité du gaz à l'intérieur de (A). Dans ce cas particulier, cette isotherme est une droite de pente 1.

B) Cas de l'enceinte (A) contenant un échantillon

Supposons que cet échantillon ait un volume V_E et qu'il adsorbe du gaz suivant une loi du type :

$$n_a = G\ (P)$$

Comme précédemment, après avoir fait le vide dans (A), introduisons un nombre n_t connu de moles de gaz, à l'équilibre et pour une position X du piston on a :

$$n_t = n_a + n_g = n_a + \frac{P}{R\,T}\ (V - V_E) \qquad (II)$$

n_g représente le nombre de mole de gaz parfait dans le volume $V - V_E$.

Si l'on effectue une compression du gaz dans l'enceinte (A) par l'intermédiaire du piston (S), P passe de P à P + dP et le nombre de moles adsorbées de n_a à $n_a + dn_a$. Si on trace l'isotherme de compressibilité en fonction de $\frac{n_t\ RT}{P} = f\ (V)$, on n'obtiendra pas, comme dans le cas de l'enceinte vide, une droite de pente 1, mais une courbe Z qui dépendra du nombre n_a de moles adsorbées (fig. V_1 b) :

$$Z = F\ (n_a) = F\ \left[G\ (P)\right]$$

Comme les variations de volume et de pression dues au déplacement du piston (S) sont faibles, on obtiendra en fait, la tangente à cette courbe autour de la pression P d'équilibre (fig. V_1 b). Le problème consiste donc à relier l'équation de cette tangente au nombre n_a de moles adsorbées par l'échantillon.

La courbe Z a comme équation $\frac{n_t\ RT}{P} = f\ (V)$, la tangente $K_V\ (P)$ à cette courbe a donc comme valeur :

$K_V(P) = n_t\ RT\ \frac{d\ \left(\frac{1}{P}\right)}{dV}$ car le nombre total n_t de moles introduites est un invariant durant la compression.

Cette équation peut encore s'écrire :

$$K_V\ (P) = -\ n_t\ RT\ \frac{1}{p2}\ \frac{dP}{dV} \qquad (III)$$

Le rapport $\frac{dP}{dV}$ nous est fourni en différenciant l'équation (II)

$$\frac{dna}{dp}\ dp + \frac{V - V_E}{RT}\ dp + \frac{P}{RT}\ dV = 0$$

ou encore $$\frac{dp}{dV} = - \frac{P}{RT \frac{dna}{dp} + V - V_E} \qquad (IV)$$

En portant (IV) et (II) dans (III), il vient :

$$K_V(p) = \frac{1 + \frac{RT}{V-V_E} \frac{na}{P}}{1 + \frac{RT}{V-V_E} \frac{dna}{dp}} \qquad (V)$$

On a vu au début du paragraphe que V était lié à V_o par la relation

$$V = V_o - S\,X$$

il est préférable pour exploiter les résultats de faire un changement de variables et de remplacer le système $\left(\frac{n_t\ RT}{p} , V \right)$ par le système $\left(\frac{n_t\ RT}{p} , X \right)$. Dans ces conditions, l'équation (V) devient finalement : (équation de LESPINASSE où V_o correspond à la valeur de V pour X =0)

$$K_X(P) = S \frac{1 + \frac{RT}{V_o-V_E} \frac{na}{p}}{\frac{RT}{V_o-V_E} \frac{dna}{dp}} = f(P , X) \qquad (VI)$$

fonction que l'on détermine aisément et avec une bonne précision en mesurant respectivement, après introduction d'un nombre n_t de moles de gaz, les différentes pressions P correspondantes aux différentes positions X du piston.

Dans le cas où les quantités totales de gaz adsorbées sont faibles, la méthode permet de caractériser l'adsorption, non plus sous la forme habituelle $n_a = G(P)$ mais par l'intermédiaire de la transformée $K_{(X)}(P)$ qui lui est associée. On peut également obtenir l'isotherme d'adsorption $n_a = G(P)$ par intégration de la fonction $K_{(X)}(P)$ à condition de connaître à l'avance, une valeur particulière $na_1 = G(P_1)$.

II A) Formes caractéristiques des courbes $K_{(X)}(P)$ suivant les différents types d'isothermes $n_a = G(P)$

Pour simplifier les calculs, on remarquera que V_0, V_E et T sont des constantes positives, et que dans ces conditions la relation de LESPINASSE peut être mise sous la forme :

$$K_{(X)}(P) = S \frac{1 + B\frac{na}{p}}{1 + B\frac{dna}{dp}} \qquad \text{(VII)} \qquad \text{où } B = c^{te} \text{ positive}$$

a) Signe de $K_{(X)}(P)$:

$K_{(X)}(P)$ est positif ou nul ; en effet $K_{(X)}(P)$ ne pourrait être négatif que si

$$\frac{dn_a}{dp} < -\frac{1}{B}$$

situation qui n'a pas de réalité physique puisque la pente d'une isotherme d'adsorption est essentiellement positive ou nulle.

b) Interprétation des valeurs $K_{(X)}(P) = S$:

1) $K_{(X)}(P) = S$ quel que soit P si $n_a = 0$, c'est à dire si l'échantillon n'est pas adsorbant ou si l'enceinte de mesure (A) est vide.

2) $K_{(X)}(P) = S$ quand $\frac{n_a}{p} = \frac{dn_a}{dp}$, c'est-à-dire chaque fois que la tangente à l'isotherme d'adsorption passe par l'origine ou que cette isotherme ait elle-même un segment de droite passant par l'origine.

3) $K_{(X)}(P) = S$ pour $P = 0$ (car $\frac{n_a}{p} = \frac{dn_a}{dp}$, 1er terme de la formule de YOUNG).

c) Pente de la tangente à l'origine

En dérivant (VII), il vient :

$$\frac{1}{S}\,\frac{dK_{(X)}(P)}{dp} = -\frac{1}{\left(1 + B\,\frac{dn_a}{dp}\right)^2}\,B\left[\left(1 + B\,\frac{n_a}{p}\right)\frac{d^2n_a}{dp^2} + \left(1+B\,\frac{dn_a}{dp}\right)\left(\frac{n_a}{p^2} - \frac{1}{p}\,\frac{dn_a}{dp}\right)\right]$$

Si P tend vers zéro, la quantité n_a devient : (développement limité, formule de YOUNG) :

$$n_a = P\left(\frac{dn_a}{dp}\right)_0 + \frac{1}{2}\,p^2\left(\frac{d^2n_a}{dp^2}\right)_0 + \ldots$$

en reportant cette valeur dans l'expression de $\frac{d\,K_{(X)}(P)}{dp}$, on a :

$$\left(\frac{d\,K_{(X)}(P)}{dp}\right)_0 = -\frac{3}{2}\,S\,\frac{B\left(\frac{d^2n_a}{dp^2}\right)_0}{1 + B\left(\frac{dn_a}{dp}\right)_0}$$

Si la concavité de l'isotherme est tournée vers les n_a positifs

$\frac{d^2n_a}{dp^2}$ est positif et $\left(\frac{d\,K_{(X)}(P)}{dp}\right)_0$ est négatif, donc $K_{(X)}(P)$ tend vers S par valeurs inférieures, au contraire quand la concavité de l'isotherme est tournée vers les n_a négatifs, $K_{(X)}(P)$ tend vers S par valeurs supérieures.

d) Extrémums

La condition $\frac{d\,K_{(X)}(P)}{dp} = 0$ conduit à

$$\left(1 + B\,\frac{n_a}{p}\right) P\,\frac{d^2 n_a}{dp^2} + S\left(1 + B\,\frac{dn_a}{dp}\right)\left(\frac{n_a}{p} - \frac{dn_a}{dp}\right) = 0$$

Cette équation qui exprime la relation entre la pente du rayon vecteur et les dérivés première et seconde, peut admettre plusieurs solutions selon la forme de l'isotherme : en particulier, les extrémums ne correspondent pas aux points d'inflexion sauf si la tangente inflexionnelle passe par l'origine.

e) Comportement de $K_{(X)}(P)$ pour les grandeurs valeurs de P.

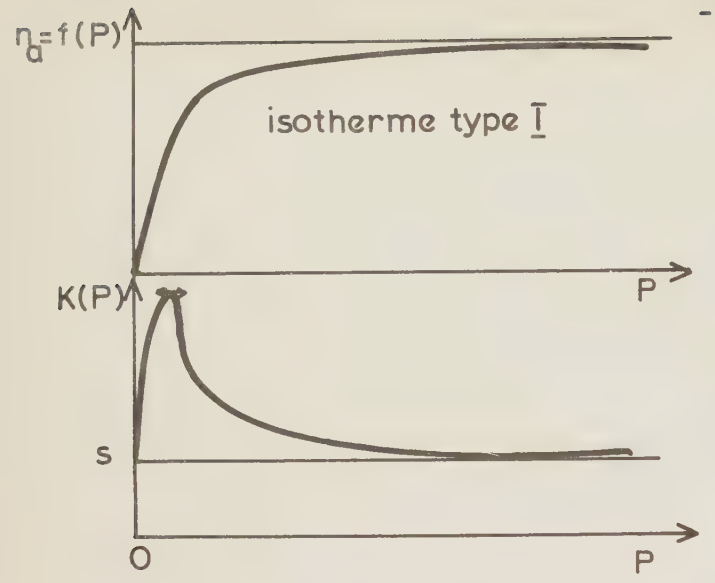
Dans le cas de la condensation capillaire, $\frac{dn_a}{dp}$ tend vers l'infini lorsque P croît donc $K_{(X)}(P)$ tend vers zéro.

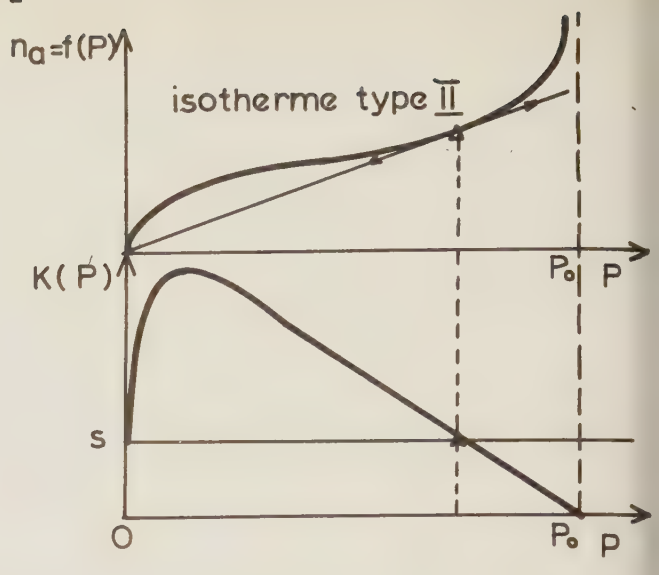
Dans le cas d'une adsorption avec saturation $\frac{dn_a}{dp}$ et $\frac{n_a}{p}$ tendent vers zéro et $K_{(X)}(P)$ tend vers S par valeurs supérieures.

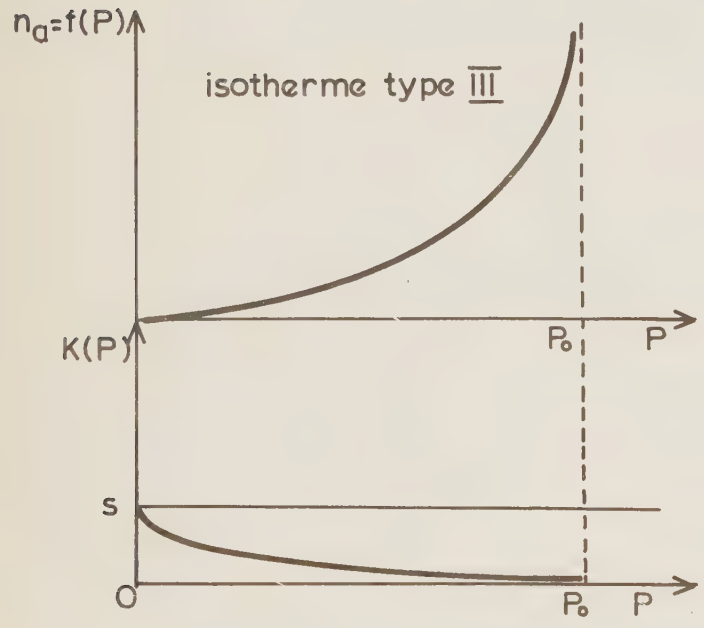
f) Conclusions

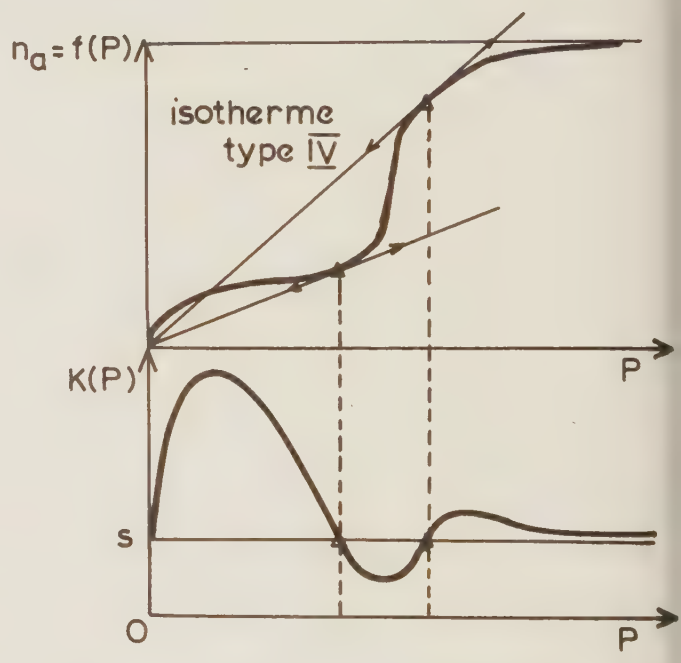
De cette discussion résulte la forme des courbes $K_{(X)}(P)$ correspondant aux 5 isothermes de la classification B.E.T. (fig. V_2). Pour les isothermes à marches où l'on note la présence de portions verticales, le rapport $\frac{dn_a}{dp}$ est infini pour la pression correspondante P = Ps et la courbe $K_{(X)}(P)$ présente alors un point de rebroussement à tangente verticale d'ordonnée nulle (fig. V_2).

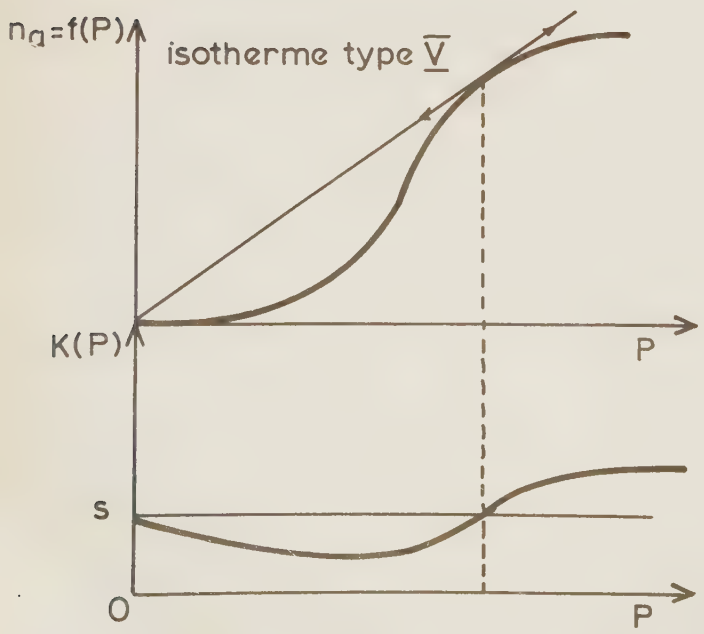
Remarque : Les courbes $K_{(X)}(P)$ présentées ne sont pas limitatives, et on peut très bien imaginer d'autres fonctions $n_a = G(P)$ correspondant à d'autres formes de la fonction $K_{(X)}(P)$.


$n_a = f(P)$
isotherme type I
P
K(P)
s
O
P


$n_a = f(P)$
isotherme type II
K(P)
P_o
P
s
O
P_o
P


$n_a = f(P)$
isotherme type III
K(P)
P_o
P
s
O
P_o
P


$n_a = f(P)$
isotherme type IV
K(P)
P
s
O
P


$n_a = f(P)$
isotherme type V
K(P)
P
s
O
P

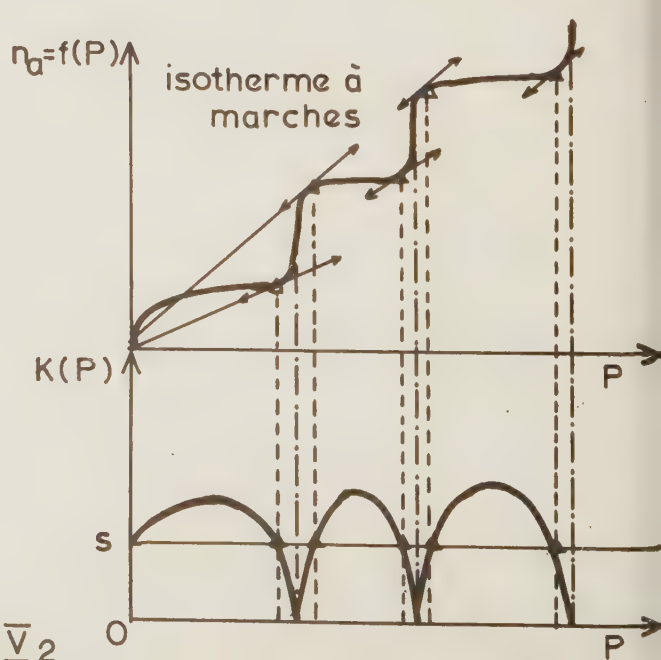

$n_a = f(P)$
isotherme à marches
K(P)
P
s
O
P

Fig V 2

III) RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les résultats que nous allons présenter ont été obtenus par adsorption d'hélium à température ambiante sur différentes substances solides (charbons, noirs de carbone, alumine ...) ; le micro-B.E.T. étant situé dans une pièce thermostatée à 20° C (précision ± 0,5° C).

Les courbes $K_{(X)}(P)$ ont été tracées point par point de la manière suivante : Un poids connu d'échantillon est placé dans l'enceinte de mesure (A) (fig. V_3 a) où il subit un dégazage poussé pendant 48 heures à 150° C sous 10^{-4} Torr. Cette condition étant remplie, on introduit dans (A) un nombre n_t connu de moles d'hélium. On a vu au chapitre IV, comment on peut déterminer à l'aide des manomètres G et E la pression P qui règne dans l'enceinte (A), et qu'en particulier on a la relation :

$$P = P_g - P_e$$

Pour garder les mêmes définitions que celles adoptées par de BOER (et qui permettent de simplifier considérablement les calculs), nous appellerons V_d le volume de gaz parfait (CNTP) qui, introduit dans l'enceinte (A), établit dans celle-ci une pression de 1 000 Torrs à la température de l'expérience (ici 20° C) et ΔV le volume (CNTP) des n_t moles introduites d'hélium. Dans ces conditions, si on tient compte à la fois de la relation de LESPINASSE et de celle des gaz parfaits, on arrive à :

$$\frac{1\,000\ \Delta V}{P_g - P_e} = V_d - K_{(X)}(P)\ P_e \qquad \text{(VIII)}$$

Pour un ΔV donné, on peut aisément tracer cette droite en faisant varier P_g et P_e par introduction de petites quantités de gaz dans le manomètre G à l'aide du robinet 2. On obtient une droite qui a pour pente $K_{(X)}(P)$. Au cours de cette opération, la pression $P = P_g - P_e$ ne varie que faiblement et on prendra pour définir $K_{(X)}(P)$ la pression P correspondante à $P_e = 0$. On possède ainsi une valeur particulière $K_{(X)}(P_i)$ correspondant à une certaine pression P_i

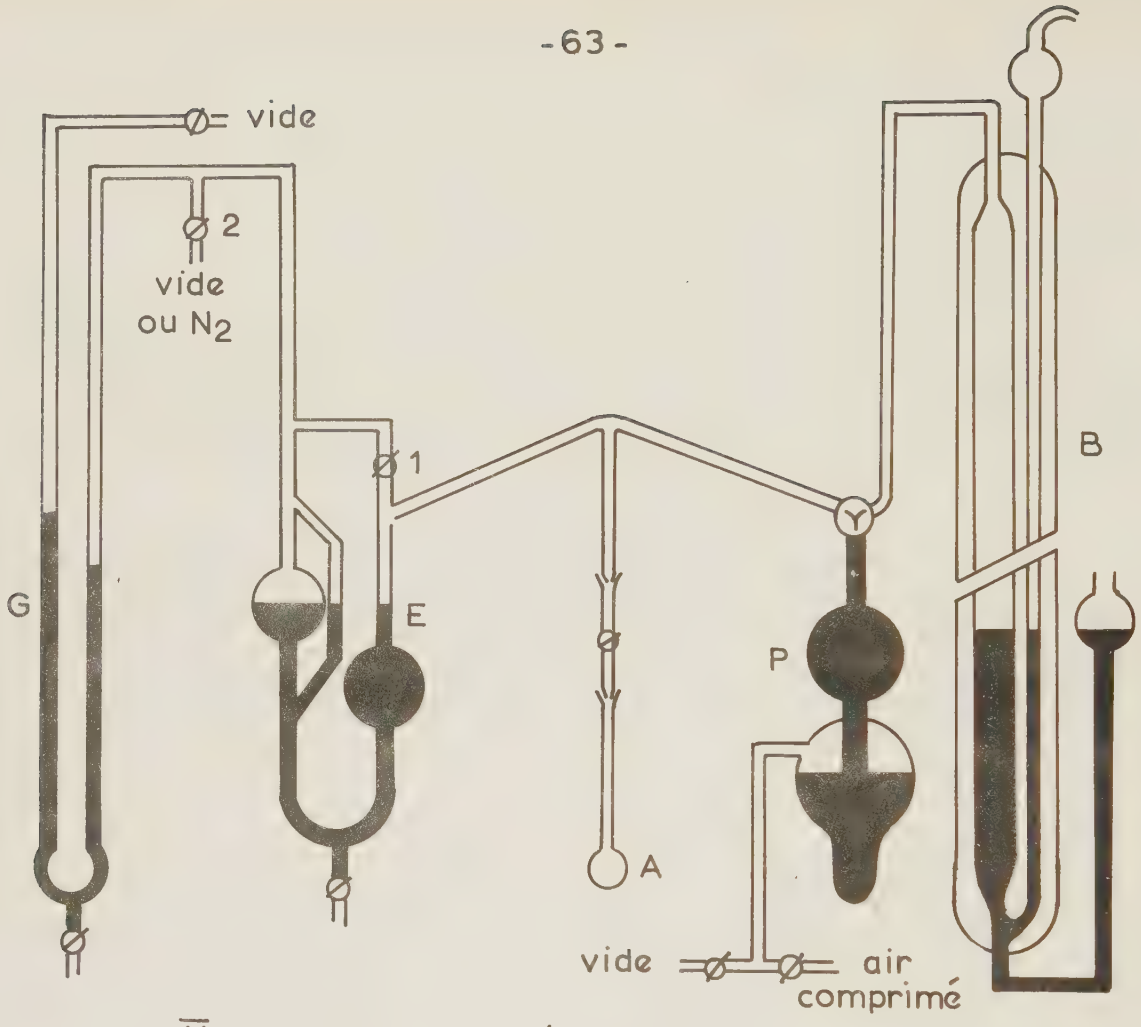
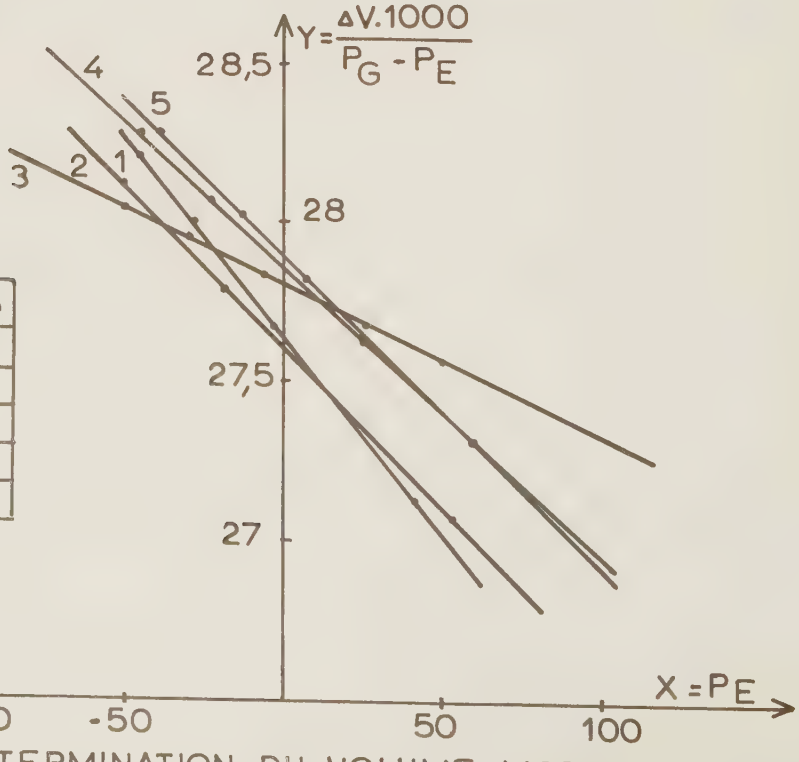


Fig V 3a : SCHEMA DE L'APPAREIL



droites	pressions
1	55
2	145
3	350
4	450
5	570

Fig V 3b : DETERMINATION DU VOLUME MORT
(ampoule contenant un échantillon)

Pour déterminer l'ensemble de la courbe $K_{(X)}(P)$ en fonction de la pression, on répète n fois cette opération en introduisant successivement des quantités connues d'hélium dans l'enceinte de mesure (A). On détermine, ainsi n droites dont les pentes reflètent le phénomène d'adsorption de l'hélium par l'échantillon (fig. $V_{3\ b}$).

Les courbes caractéristiques $K_{(X)}(P)$ obtenues de cette façon, avec différentes substances poreuses, vont nous permettre de démontrer que, non seulement l'hélium s'adsorbe à la surface des solides, mais que cette adsorption est intimement liée à la texture poreuse de l'échantillon.

III A) Adsorption de l'hélium. Mise en évidence de l'influence de la texture

a) Cas d'une substance non poreuse : le Graphon

Le Graphon est un noir de carbone (Sphéron 6 graphité) dont la surface externe se rapproche le plus du cas idéal d'une surface lisse. Dans ce cas, la courbe $K_X(P)$ a une forme simple et peut être assimilée à une hyperbole, comme on peut d'ailleurs s'en assurer en portant graphiquement la transformée linéaire $K_{(X)}(P) = f\left(\frac{1}{p}\right)$ (fig. $V_{4\ a}$ et fig. $V_{4\ b}$).

a_1) Essai d'interprétation et équation de l'isotherme d'adsorption

Le fait, qu'à partir d'une certaine pression initiale $P = P_o$, la courbe $K_{(X)}(P)$ soit une hyperbole, permet d'écrire :

$$K_{(X)}(P) = S\ \frac{1 + B\ \frac{n_a}{p}}{1 + B\ \frac{dn_a}{dp}} = T + \frac{V}{P}$$

où T et V d'après la figure $V_{4\ b}$ sont des constantes positives.

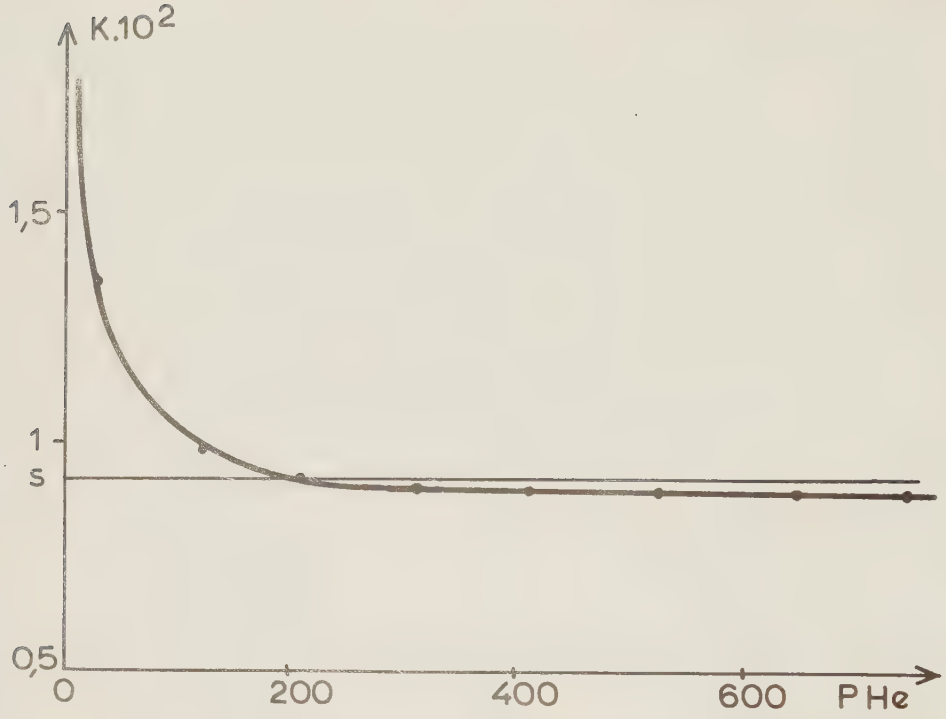


Fig V-4a : COURBE K = f(P) OBTENUE AVEC LE GRAPHON

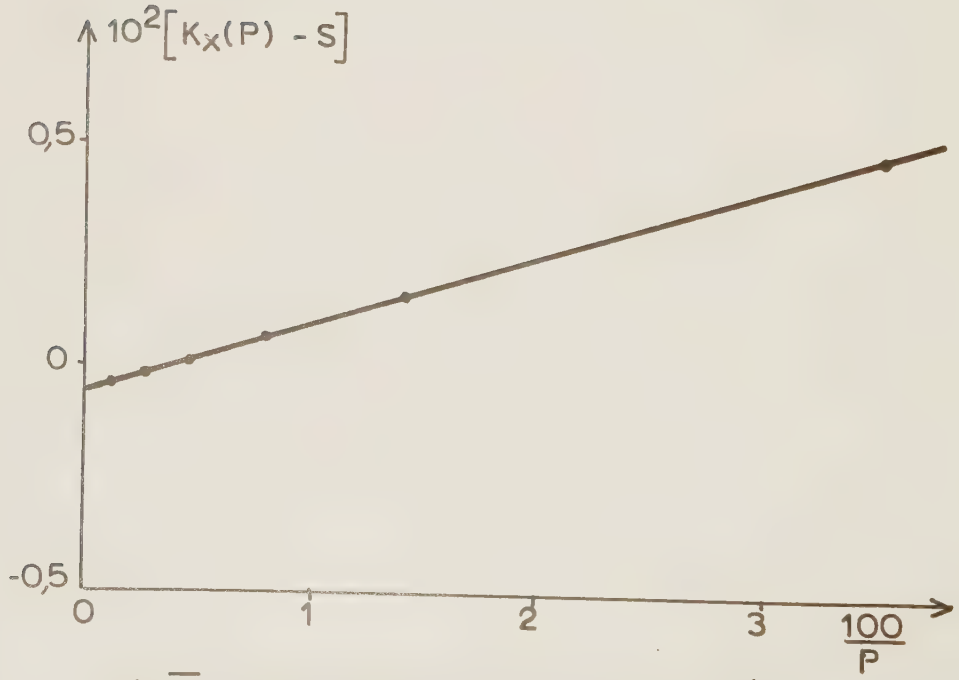


Fig V-4b : TRANSFORMEE LINEAIRE K = f(1/P) DU GRAPHON

De cette équation, on peut tirer :

$$S + B\,S\,\frac{n_a}{p} = T + \frac{V}{P} + B\left(T + \frac{V}{P}\right)\frac{dn_a}{dp}$$

ou encore :

$$B\left(T + \frac{V}{P}\right)\frac{dn_a}{dp} - \frac{B\,S}{p}\,na = S - T - \frac{V}{P} \qquad (IX)$$

c'est une équation différentielle du 1er ordre que l'on peut facilement résoudre en posant :

$$\alpha = B\left(T + \frac{V}{P}\right) = B\left(\frac{TP + V}{p}\right)$$

$$\beta = -\frac{B\,S}{p}$$

$$\gamma = S - T - \frac{V}{P} = \frac{SP - TP - V}{p}$$

L'équation (IX) devient alors :

$$\alpha\,\frac{dn_a}{dp} + \beta\,n_a = \gamma \qquad (IX')$$

De l'équation sans second membre, on tire :

$$\frac{dn_a}{n_a} = -\frac{\beta}{\alpha}\,dp \qquad \text{d'où} \qquad \text{Log}\,n_a = -\int\frac{\beta}{\alpha}\,dp$$

en remplaçant β et α par leur valeur, on a :

$$\text{Log } n_a = \frac{BS}{B} \int \frac{P \quad dp}{P\,(TP + V)} = S \int \frac{d\,p}{T\,P + V} = \frac{S}{T} \text{Log } (TP + V) + \text{Log } Z$$

où Z est la constante d'intégration.

Dans ces conditions il vient :

$$n_a = Z\,(T\,P + V)^{\frac{S}{T}} = Z\,Y \qquad \text{avec } Y = (T\,P + V)^{\frac{S}{T}}$$

Pour intégrér l'équation (IX'), on peut utiliser la méthode de variation de la constante, en admettant que Z est une fonction de P, l'équation (IX') devient alors :

$$\alpha \left(Y \frac{dZ}{dp} + Z \frac{dY}{dp}\right) + \beta\, Z\, Y = \gamma$$

qui, compte tenu de $Z\,\alpha \frac{dY}{dp} + Z\,\beta Y = 0$ se réduit à la relation :

$$\alpha\, Y \frac{dZ}{dp} = \gamma \qquad \text{d'où} \quad Z = \int \frac{\gamma\, dp}{\alpha\, Y}$$

remplaçons $\alpha\gamma$ et Y par leur valeur :

$$Z = \int \frac{(SP - TP - V)}{P} \cdot \frac{P}{B\,(TP + V)} \cdot \frac{dp}{(TP + V)^{\frac{S}{T}}}$$

Equation qui se simplifie considérablement en remarquant que $T \simeq S$ (fig. $V_{4\ b}$). Dans ces conditions et compte tenu des erreurs expérimentales, on peut admettre T = S, et la fonction Z s'écrit :

$$Z = -\frac{V}{B} \int \frac{dp}{(SP + V)^2} = -\frac{V}{BS} \int \frac{d\,(SP + V)}{(SP + V)^2} = \frac{V}{BS\,(SP + V)} + R$$

avec R = constante d'intégration.

L'isotherme d'adsorption de l'hélium à 20° C sur le Graphon a donc comme équation :

$$n_a = Z\,Y = \left[\frac{V}{BS\,(SP + V)} \times (SP + V)\right] + R\,(SP + V)$$

ce qui est de la forme :

$$\boxed{n_a = AP + D} \qquad (X)$$

équation qui n'est évidemment valable, comme nous l'avions signalé avant la démonstration, qu'à partir d'une certaine pression initiale $P = P_o$. Si la constante D est faible, la quantité d'hélium adsorbée est directement proportionnelle à la pression et l'isotherme suit la loi de HENRY (résultat conforme à l'hypothèse émise par CHICHE (76)).

La constante D provient vraisemblablement de certaines irrégularités superficielles du Graphon (voir courbe - t, fig. V_5 (77) et dont la théorie sera faite au chapitre VI), créant dès le début une adsorption supplémentaire sur ces "sites privilégiés" de la surface.

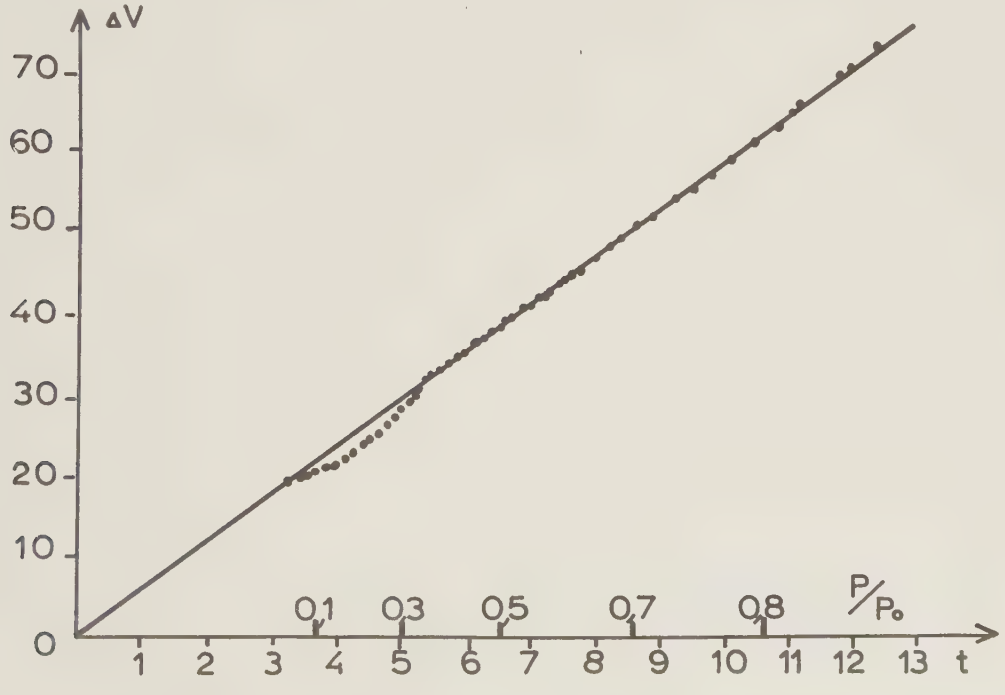


Fig V_5 :COURBE-t- DU GRAPHON D'APRES DE BOER

Dans ces conditions, on comprend fort bien que D est une fonction de P qui s'annule pour P = 0 et demeure constante pour $P \geq P_o$. L'ensemble des résultats peut être exprimé graphiquement comme l'indique la figure V_6.

En conclusion, cette étude nous a permis de montrer que l'hélium s'adsorbe sur les surfaces lisses et qu'en première approximation, cette adsorption est directement proportionnelle à la pression.

b) Cas de substances poreuses

Qu'en est-il si la surface présente une certaine texture, c'est-à-dire s'il existe des pores superficiels ?

La figure $V_{7\ a}$ donne l'allure de la distribution des dimensions de pores de deux noirs de carbone : le Sphéron 6 (diamètre moyen des particules 250 Å, S_{BET} 105 m^2 /g) et le Carbolac 1 (diamètre moyen des particules 90 Å et S_{BET} = 900 m^2/g). Ces courbes ont été établies à partir des résultats de de BOER et coll. (78).

On remarque que le Sphéron 6 présente à sa surface des pores relativement bien homogènes de diamètre 7 Å tandis que le Carbolac 1 présente un spectre de pores allant de 7 à 20 Å. La figure $V_{7\ b}$ représente les courbes $K_{(X)}(P)$ de ces échantillons. Ces courbes ne sont plus des hyperboles. Elles sont perturbées par la présence de la porosité de surface. Tandis que la courbe concernant le Sphéron 6 présente un minimum accusé vers 140 Torrs, la courbe du Carbolac 1 présente un minimum situé vers 170 Torrs.

On a vu, d'après la théorie générale que ces minimums sont dus à des isothermes à marches non verticales (fig. V_2).

Cette étude nous permet donc de montrer que :

1) La porosité entraîne la création d'isothermes à marches (ici non verticales)

2) Ces marches se déplacent vers des pressions d'autant plus élevées que les dimensions des pores sont grandes.

Afin de confirmer ces résultats, nous avons étudié systématiquement différents carbones.

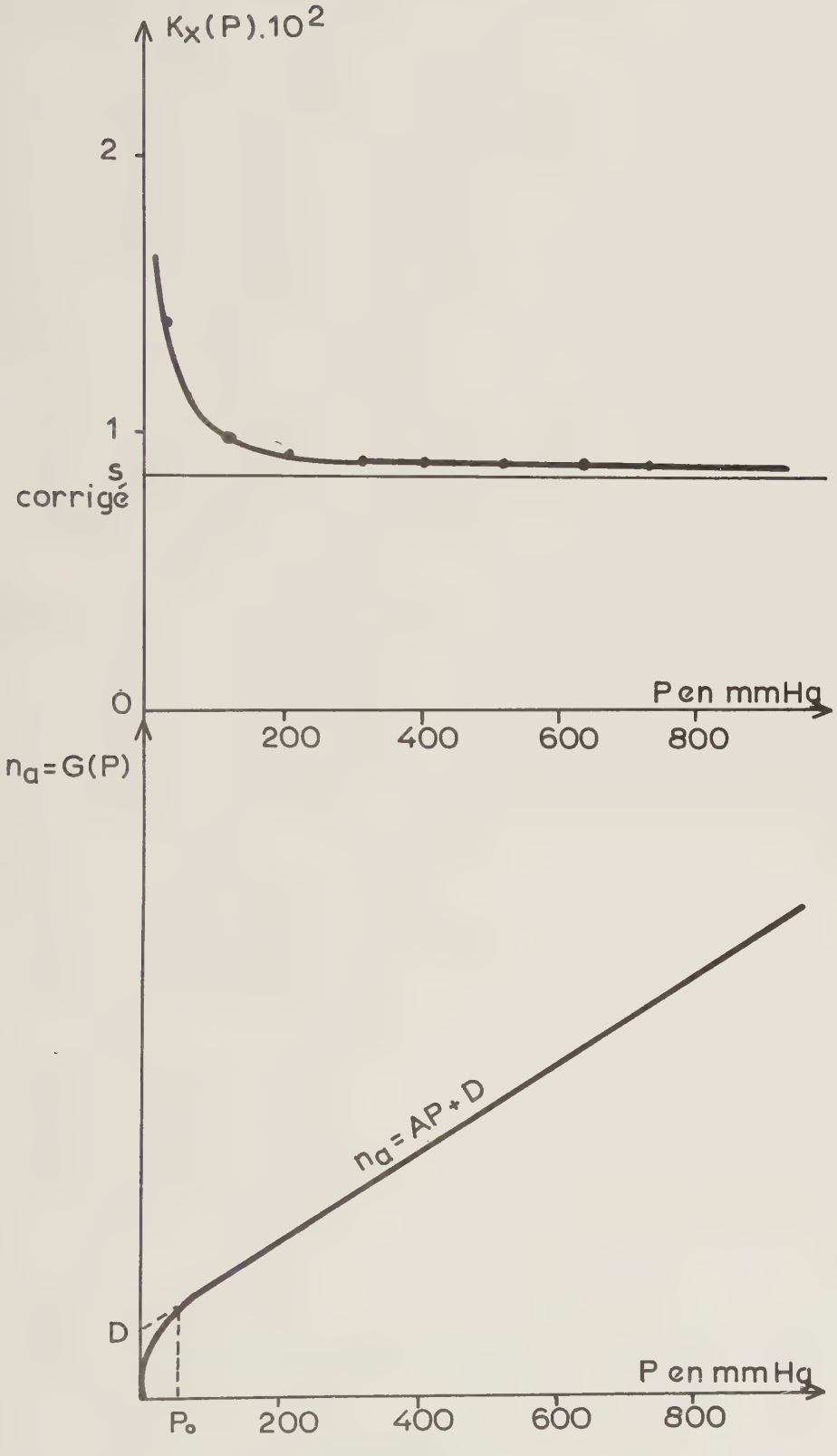

$K_x(P).10^2$
2
1
s corrigé
0
P en mmHg
200
400
600
800
$n_a = G(P)$
$n_a = AP + D$
D
P_o
P en mmHg
200
400
600
800

Fig V 6

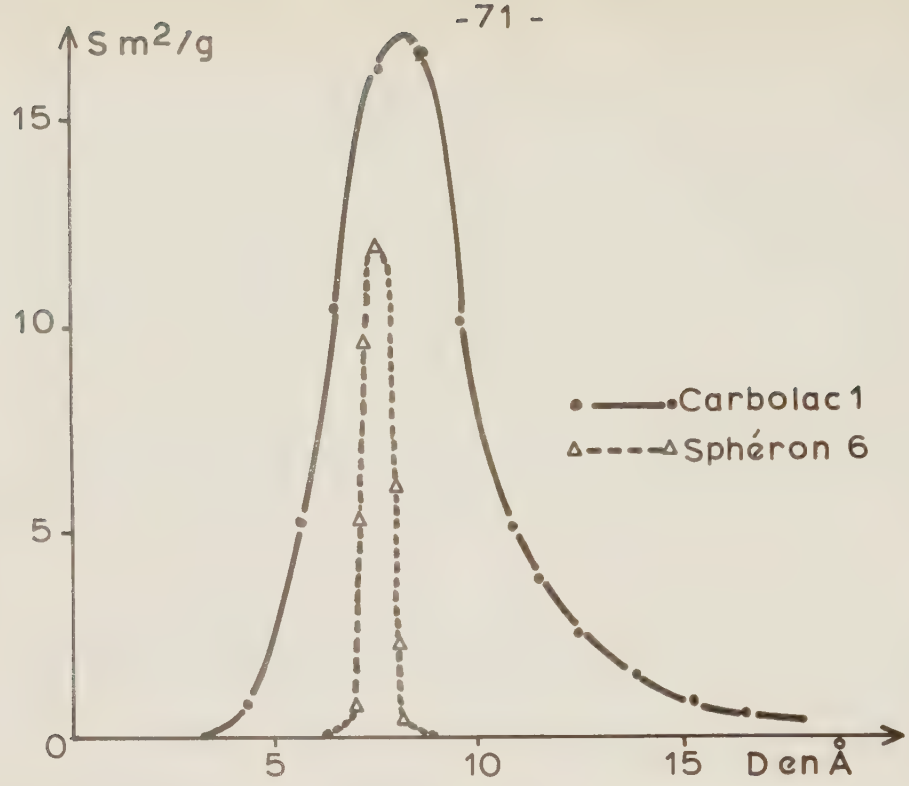


Fig V_7a : POROSITE SUPERFICIELLE DU CARBOLAC 1 ET DU SPHERON 6

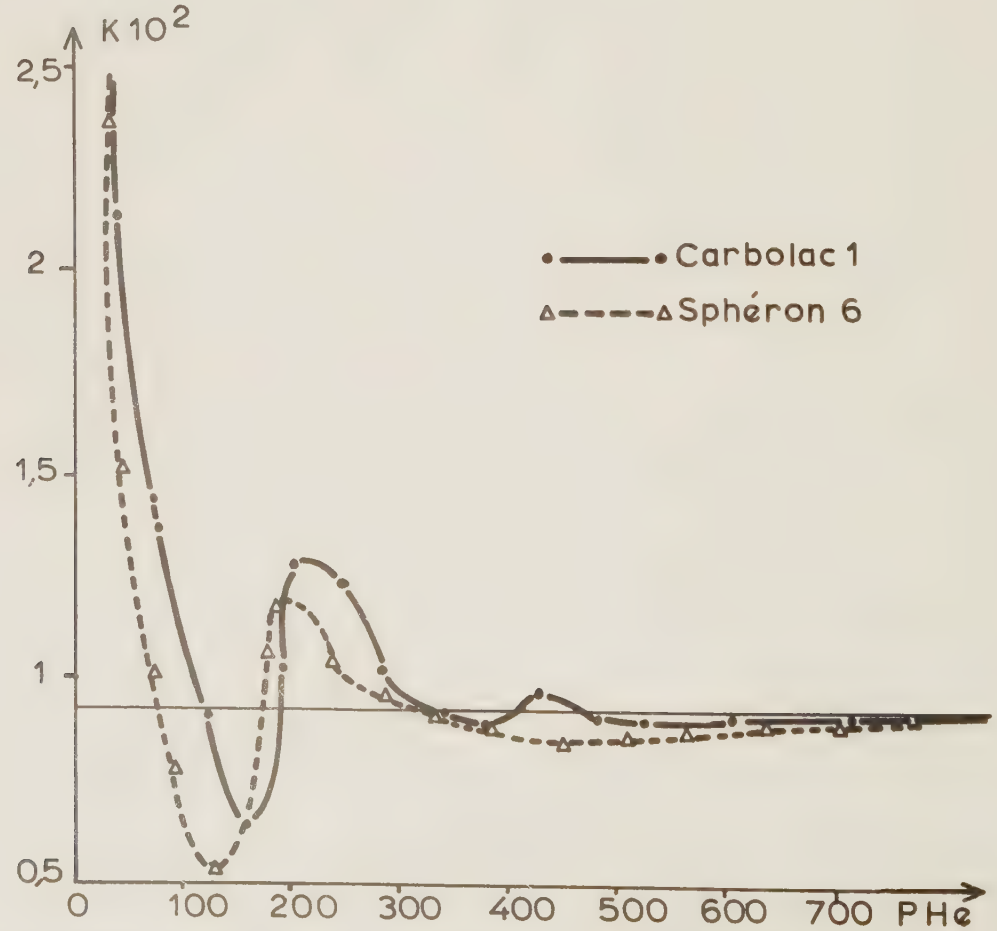


Fig V_7b : COURBE K=f(P) DU CARBOLAC 1 ET DU SPHERON 6

III B) Adsorption de l'hélium par les substances carbonées. Influence de l'oxydation

a) Cas des noirs de carbone

Sur la figure $V_{8\ a}$ on a porté les résultats obtenus avec le Sphéron 6 initial et le Sphéron 6 oxydé 2 heures par l'ozone sec.

On observe ici un simple décalage de la courbe, le minimum passant de 140 à 200 Torrs. La figure $V_{8\ b}$ indique les résultats obtenus avec le Sterling MT initial et oxydé durant 30 mn par de l'ozone humide (79) ; ici la courbe $K_{(X)}(P)$ est considérablement modifiée du fait de l'oxydation.

b) Cas des charbons actifs

La figure $V_{9\ a}$ donne les résultats obtenus avec l'échantillon de charbon initial (n° 1), et le même charbon activé à 50 % d'usure par la vapeur d'eau à 900° C (n° 5). La courbe $K_{(X)}(P)$, après activation, est nettement décalée et semble se simplifier, ne présentant plus qu'un seul minimum situé vers 250 Torrs au lieu de 150 Torrs pour le charbon initial.

La figure $V_{9\ b}$ représente les résultats concernant l'échantillon n° 6 (60 % d'usure), le décalage observé sur la courbe précédente est accentué, le minimum se situant cette fois vers 500 Torrs.

Nous avons cherché à connaître l'évolution de la porosité au cours de l'activation. La figure $V_{9\ c}$ montre l'allure de la distribution des pores de transition de ces échantillons. On constate un élargissement des pores qui semble bien être responsable du décalage observé en ce qui concerne les pressions pour lesquelles les courbes $K_{(X)}(P)$ présentent un minimum.

c) Détermination de la porosité d'un échantillon

Réciproquement, l'étude de l'adsorption de l'hélium à température ambiante est susceptible de mettre en évidence, de manière relativement aisée, la texture de surface. Pour illustrer cette propriété, nous avons tracé la courbe $K_{(X)}(P)$ d'un échantillon de graphite G.F.E.C.

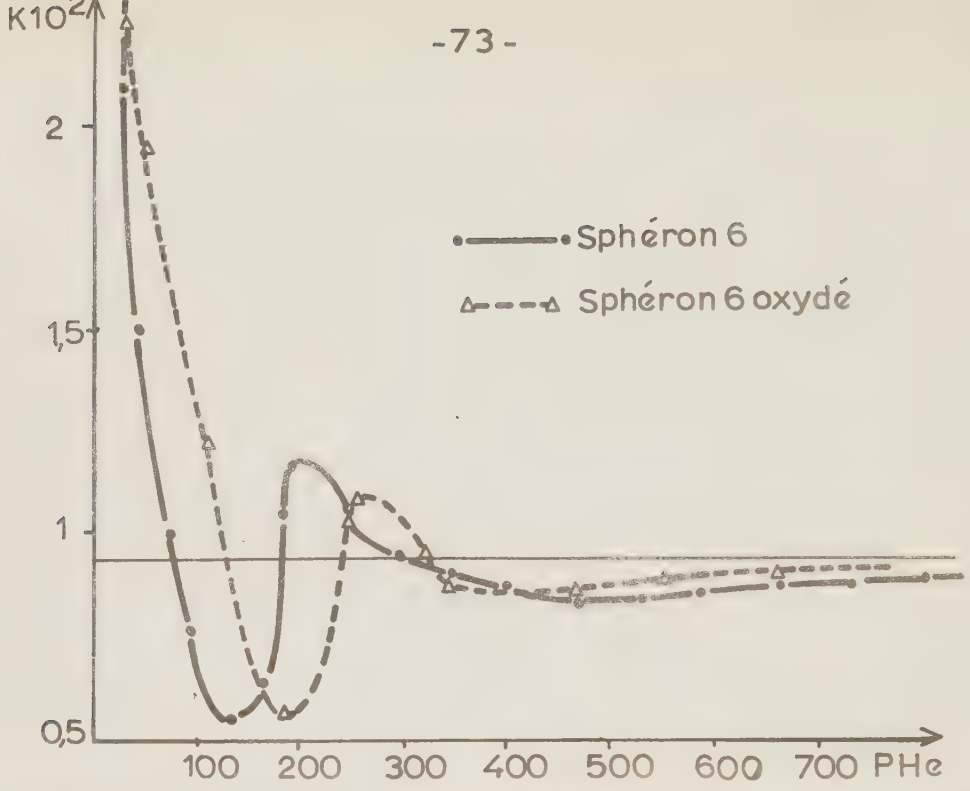


Fig V 8a : COURBE K = f(P) DU SPHERON 6 ET DU SPHERON 6 OXYDE

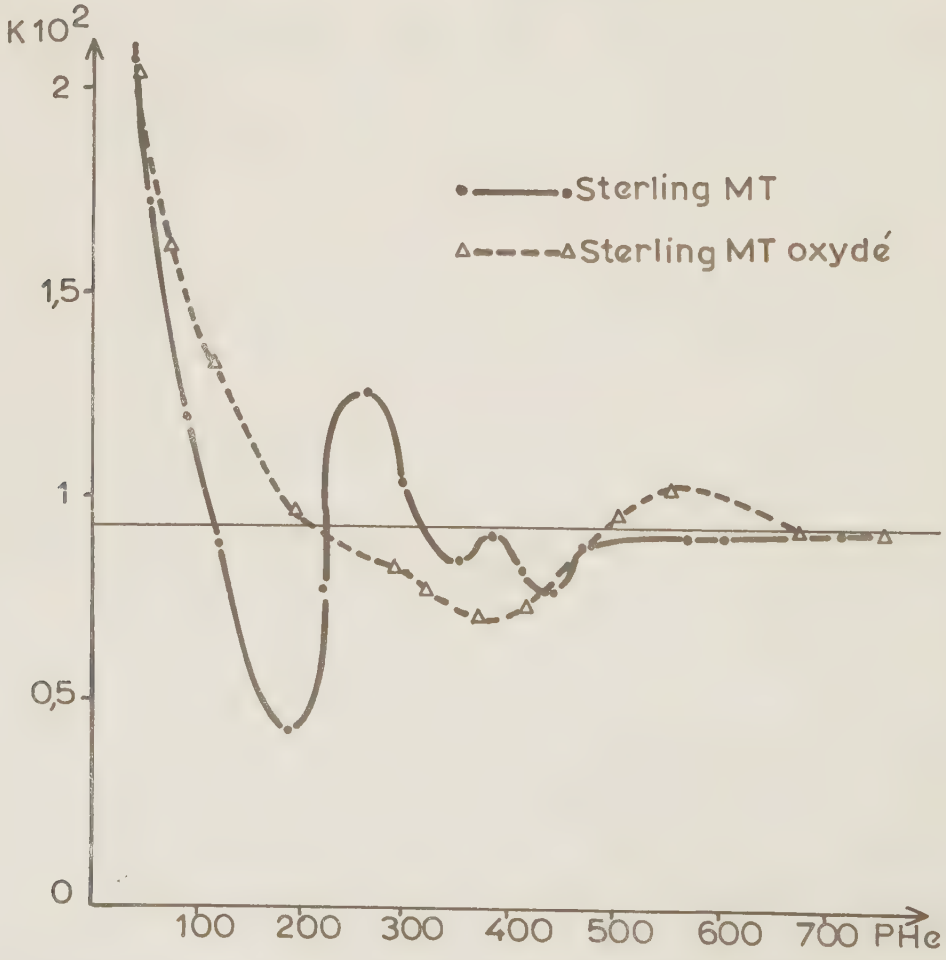


Fig V 8b : COURBE K = f(P) DU STERLING MT ET DU STERLING MT OXYDE

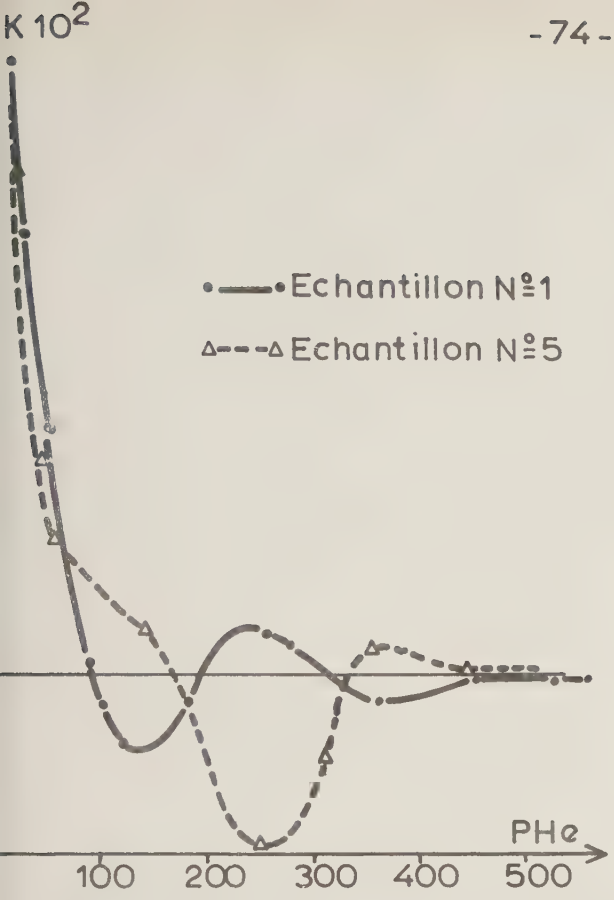


Fig V 9a : COURBE K=f(P) DU N°1 ET N°5

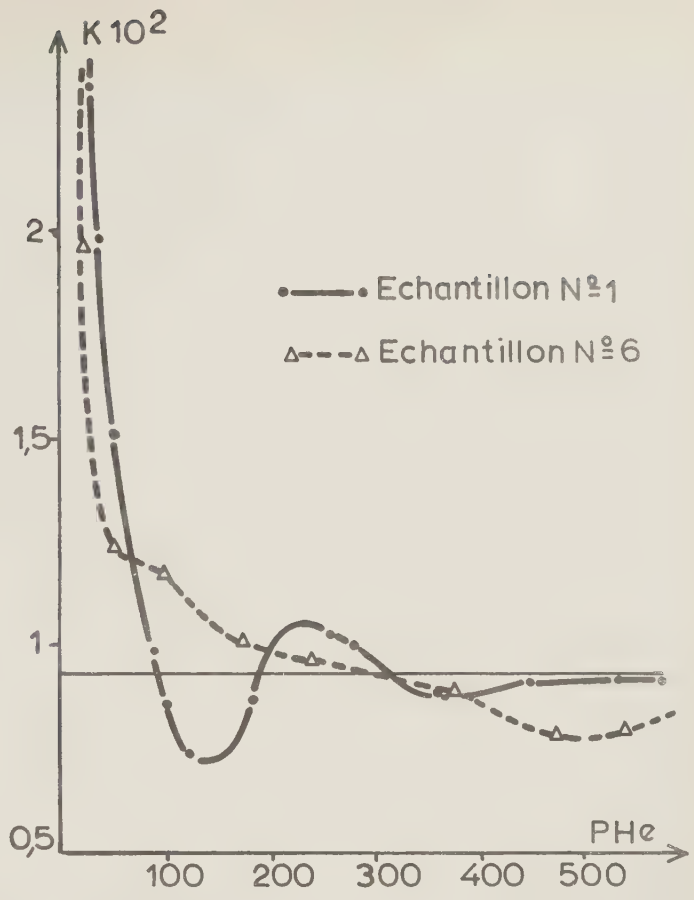


Fig V 9b : COURBE K=f(P) DU N°1 ET N°6

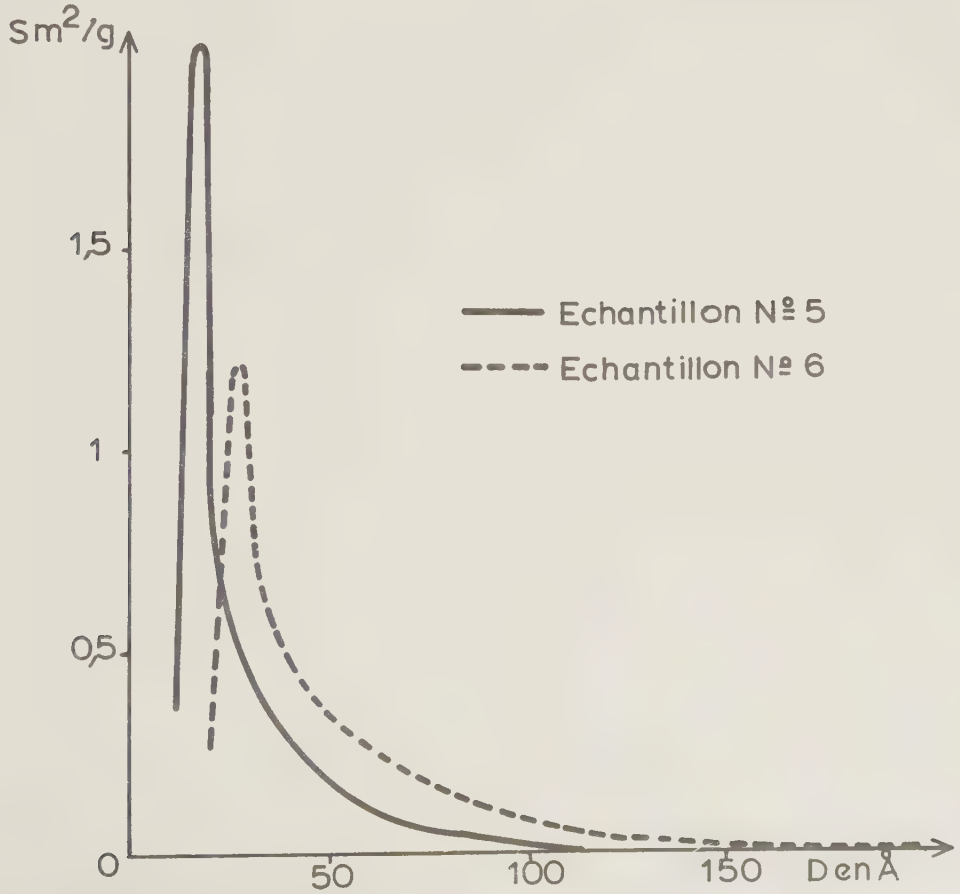


Fig V 9c : POROSITE SUPERFICIELLE DES ECHANTILLONS 5 ET 6

(Groupe Français d'Etude des Carbones). La figure $V_{10\ a}$ fait apparaître que ce dernier ne possède qu'une seule catégorie de pores dont le diamètre le plus probable doit être compris entre 30 et 50 Å (par comparaison avec les résultats obtenus avec le charbon n° 5).

III C) Cas de substances non carbonées

Nous avons également étudié l'adsorption de l'hélium par la Bayérite (Al_2O_3) dont la distribution des dimensions des pores superficiels est représentée sur la figure $V_{10\ b}$.

La Bayérite possède des pores dont les diamètres s'échelonnent entre 50 et 400 A avec un maximum très prononcé vers 80 Å. De plus, cet échantillon présente des irrégularités de surface dont les dimensions sont inférieures à 20 Å (évaluées par la méthode - t (80)).

L'adsorption de l'hélium par la Bayérite donne les résultats de la figure $V_{10\ c}$ sur laquelle on note :

- un minimum situé à des pressions allant de 130 et 200 Torrs et que l'on peut attribuer aux irrégularités de surface,
- un autre minimum situé vers 400 - 450 Torrs et qui pourrait être dû aux pores représentés par la figure $V_{10\ b}$.

Des études analogues ont été effectuées sur d'autres substances (SiO_2, TiO_2, etc...) et chaque fois, nous avons observé que l'adsorption de l'hélium est liée à la texture poreuse de l'échantillon.

IV) CALCUL D'UNE ISOTHERME D'ADSORPTION A PARTIR D'UNE COURBE $K_{(X)}(P)$ QUELCONQUE

LESPINASSE a montré, à partir de l'équation générale :

$$K_{(X)}P = S\ \frac{1 + B\ \frac{n_a}{p}}{1 + B\ \frac{dn_a}{dp}}$$ ou de

Fig V 10a : COURBE K=f(P) DU GRAPHITE GFEC

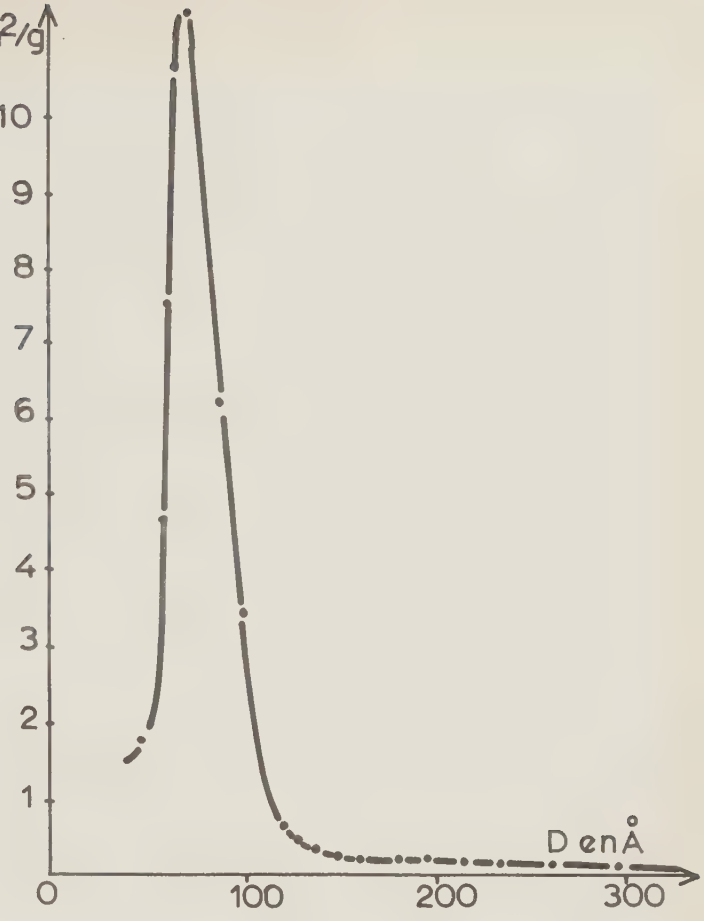


Fig V 10b : POROSITE SUPERFICIELLE DE LA BAYERITE

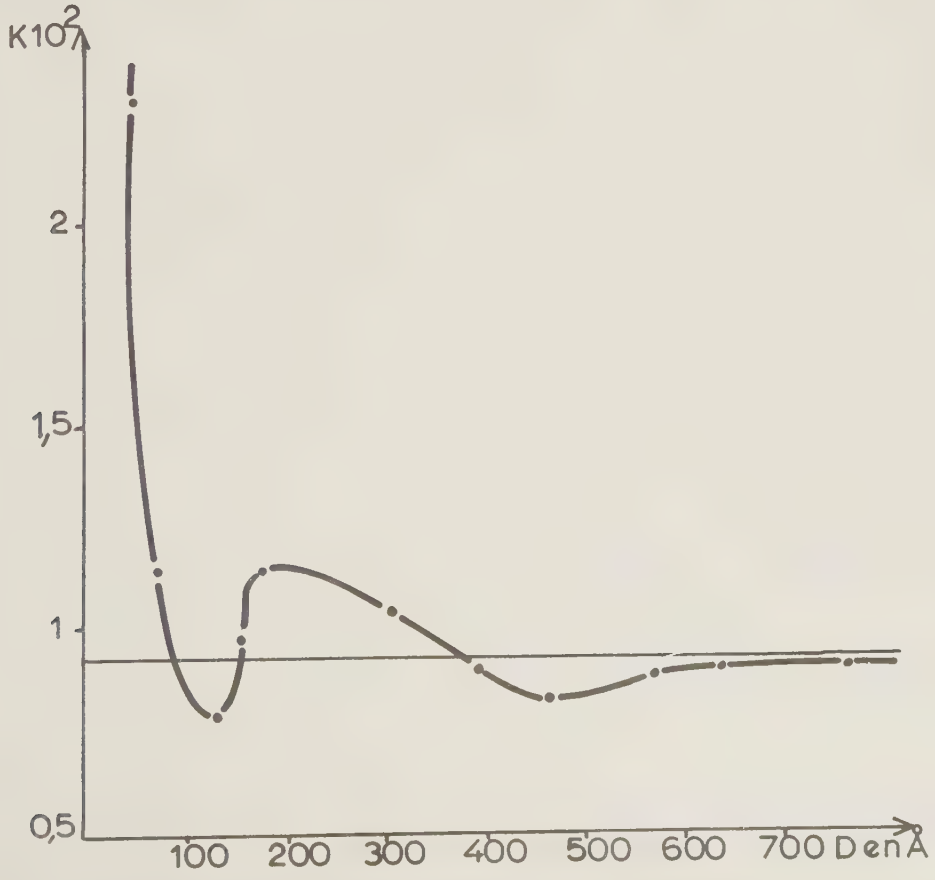


Fig V 10c : COURBE K=f(P) DE LA BAYERITE

$$K_{(X)}(P)\ B\ \frac{dn_a}{dp} - S\ B\ \frac{n_a}{p} = S - K_{(X)}(P) \qquad (X)$$

que la connaissance de la fonction $K_{(X)}(P)$ permet par intégration numérique de (X) d'obtenir l'isotherme d'adsorption sous réserve qu'on connaisse une condition à la limite ou plus généralement l'un quelconque de ses points $n_{a\ 1} = G\ (P_1)$, c'est-à-dire la quantité adsorbée sous une pression donnée.

a) Recherche d'une condition à la limite

Dans l'état actuel de l'information expérimentale, l'obtention d'une condition à la limite est impossible : en effet, les quantités n_t de gaz introduit dans l'enceinte (A) sont connues avec une précision insuffisante, de plus la détermination du volume V_e de l'échantillon est entachée d'erreur, du fait de l'adsorption d'hélium. Pour tourner cette difficulté, nous avons fait choix de conditions d'intégration arbitraires à la pression d'équilibre la plus élevée (63). Dans ce domaine de pression, on remarquera que les courbes $K_{(X)}(P)$ sont sensiblement constantes, du moins pour l'ensemble des échantillons étudiés.

:Si on désigne par T cette valeur $(K_{(X)}(P) = T$ pour $P \geqslant P_T$, l'équation (X) devient :

$$TB\ \frac{dn_a}{dp} - S\ B = S - T$$

qui admet comme solution :

$$n_a = \rho\ P^{\frac{S}{T}} - \frac{P}{B} = \rho\ P^{\frac{S}{T}} - \frac{P}{RT}\ (V_o - V_e) \qquad (XI)$$

Avec ρ = constante

En remarquant qu'en général $S \simeq T$, on vérifie ici encore, que pour des pressions élevées, les quantités d'hélium adsorbées sont directement proportionnelles à la pression.

De l'équation (XI) et compte tenu de :

$$n_t = n_a + n_g = n_a + \frac{P}{RT}(V_o - V_e) \text{ implique : } n_t = \rho \; P^{\frac{S}{T}}.$$

On peut calculer la valeur $V_o - V_e$ qu'il convient d'associer à la valeur n_a sous la pression P_T considérée.

b) Résultats

L'intégration de (X) a été effectuée à l'I.N.S.A. de Lyon par la méthode de KUTTA - RUNGE en 4ème approximation (81) au moyen d'un programme écrit en Fortran 1130. L'intégration a été conduite dans le sens des pressions décroissantes à partir de P = 730 mmHg. Ne disposant pas pour l'instant de la valeur de la quantité totale d'hélium adsorbé, nous avons supposé des quantités arbitraires égales à :

1, 2, 5 10^{-4} mole (valeurs couramment admises dans la littérature pour un poids de 10 g d'une substance carbonée).

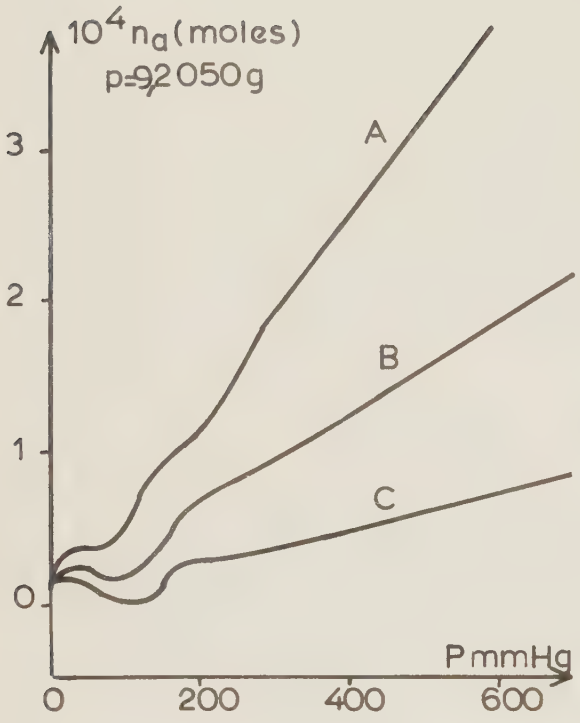
Les courbes intégrales obtenues par cette voie, pour les échantillons de charbon n° 1 et 5, de Carbolac 1 et Graphon sont données sur les figures $V_{11\,a}$, $V_{11\,b}$, $V_{11\,c}$ et $V_{11\,d}$; bien qu'elles ne représentent pas les isothermes exactes d'adsorption, nous pensons qu'elles décrivent cependant d'une manière assez précise l'allure des isothermes cherchées. Néanmoins, chaque figure appelle quelques commentaires.

1) L'allure des courbes intégrales (A) est analogue à celle des isothermes d'adsorption rencontrées dans des cas plus classiques.

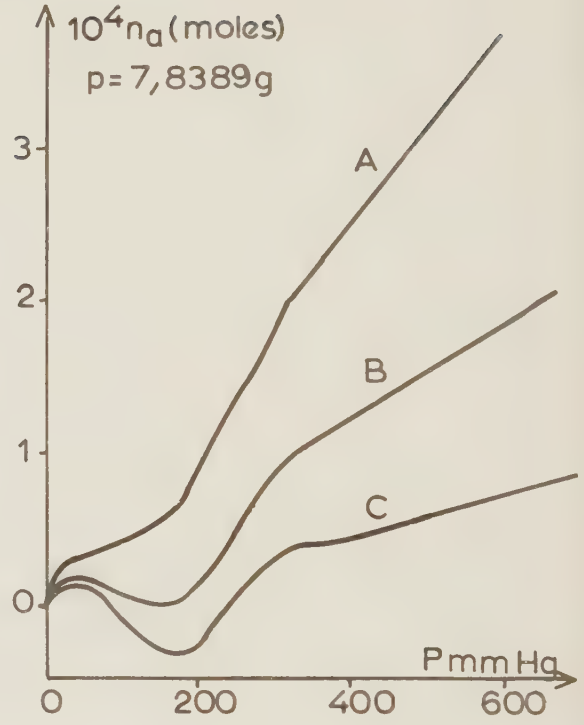
2) Les courbes (B) et (C) obtenues avec des quantités d'hélium adsorbées plus faibles ne peuvent manifestement pas être des isothermes d'adsorption, car leur pente et parfois même les quantités adsorbées sont négatives.

3) Aux fortes pressions, les quantités adsorbées sont proportionnelles à la pression (isothermes A).

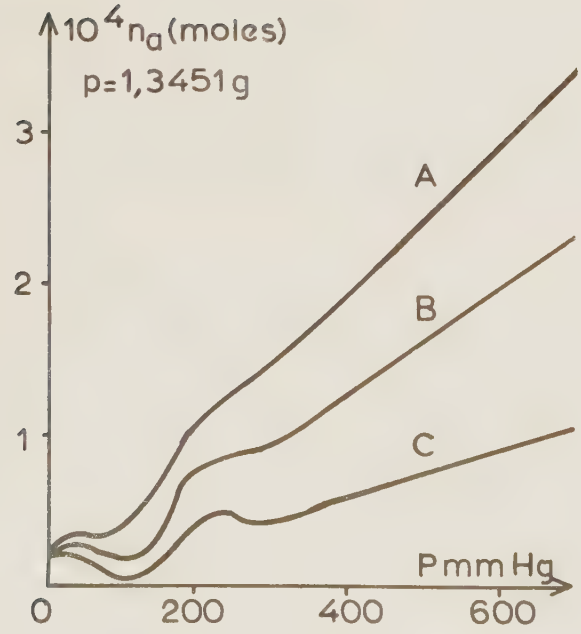
Fig V$_{11}$



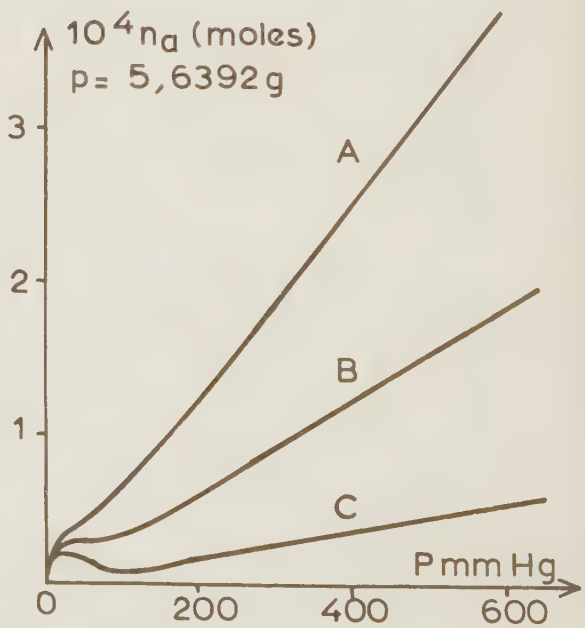
(a) échantillon N° 1



(b) échantillon N° 5



(c) carbolac 1



(d) graphon

V) CONCLUSION

Cette étude nous a permis de montrer que :

1) Toutes les substances solides étudiées adsorbent de l'hélium et ceci d'autant plus que la porosité est plus développée.

2) De l'allure des courbes $K_{(X)}(P)$ on doit pouvoir obtenir une détermination analytique de la porosité superficielle d'un échantillon (rôle de la texture sur l'adsorption de l'hélium).

3) Les isothermes d'adsorption de l'hélium à température ambiante sont de forme classique et aux pressions maximales étudiées, les quantités adsorbées sont directement proportionnelles à la pression, c'est-à-dire qu'il est peu vraisemblable que l'échantillon adsorbant soit saturé en molécules d'hélium.

CHAPITRE VI

ETUDE DE LA TEXTURE POREUSE PAR ADSORPTION DE GAZ

I) INTRODUCTION

Nous avons déjà vu par microscopie électronique, que la texture varie notablement au cours des divers traitements, résultats confirmés par les courbes $K_{(X)}(P)$ obtenues par adsorption d'hélium.

Dans un article récent SINGH (82) a montré sur des échantillons d'anthracite activés à la vapeur d'eau, que l'on peut distinguer trois stades importants durant l'activation. Le premier stade correspond à une ouverture du réseau de pores initial, c'est-à-dire à une meilleure accessibilité de l'échantillon au gaz, le deuxième stade à une création de nouveaux pores, et le troisième stade à une augmentation du diamètre des pores. Nous verrons que nos résultats confirment ces observations, et qu'en particulier ces trois stades dépendent au moins en partie de l'oxygène chimisorbé avant activation.

Dans une étude originale, CHICHE (83) a prouvé que la texture d'un charbon actif présente des caractéristiques différentes selon la température à laquelle on l'expose. Ce phénomène est très important car la porosité déterminée par adsorption de gaz à basse température, ne correspond pas nécessairement à la texture réelle que possède l'échantillon lorsqu'il est mis dans des conditions expérimentales différentes.

DUBININ (84) a montré qu'en général, la texture poreuse d'un charbon peut comprendre trois catégories de pores ; les macropores (de diamètres supérieurs à 1 000 Å), les pores de transition (de diamètres compris entre 20 et 1 000 Å) et les micropores (de diamètres inférieurs à 20 Å).

Les dimensions des pores de transition et des macropores sont relativement faciles à déterminer grâce aux méthodes et aux lois classiques de l'adsorption gazeuse et de la porosité au mercure (85). Par

contre les micropores, qui représentent la majeure partie de la surface interne des charbons, posent un problème difficile du fait des deux particularités :

1) Les micropores sont de formes irrégulières et possèdent des étranglements qui conditionnent la pénétration des molécules.

2) Ces étranglements ont des dimensions fréquemment comparables aux dimensions moléculaires des gaz adsorbés (inférieures à 10 Å) entraînant des phénomènes de condensation parasites et cela dès les plus faibles pressions relatives (86).

La valeur exacte de la surface interne des charbons a fait l'objet de nombreuses controverses dues aux divergences considérables que l'on observe entre les résultats de l'adsorption d'azote ou d'argon à basse température (quelques m^2/g), et ceux de l'adsorption de différentes substances comme l'eau ou le méthanol (plusieurs centaines de m^2/g).

On sait aujourd'hui que les valeurs élevées serrent de plus près la réalité et que l'adsorption à basse température ne peut révéler en un temps raisonnable qu'une fraction négligeable de la surface totale, en raison des difficultés qu'éprouvent les molécules de gaz à franchir des passages dont les dimensions ne sont guère supérieures aux leurs.

Ce phénomène d'inaccessibilité de la porosité, lié à la température apparaît généralement autour de 150° K. Pour des températures inférieures, HOFER et BAYER (87) ont montré que l'on peut exploiter cette particularité pour l'étude des corps microporeux, en particulier pour les charbons minéraux non activés, en évaluant la surface externe par l'adsorption d'azote à 78° K et la porosité interne par adsorption d'anhydride carbonique à 195° K.

Dans le cas des charbons actifs dont les orifices des pores, responsables de la microporosité, ont été élargis par activation les résultats obtenus à l'azote et à l'anhydride carbonique sont comparables (86).

Nous avons donc étudié la porosité de nos échantillons de deux façons différentes :

1°) par adsorption d'anhydride carbonique à 195° K

2°) par adsorption d'azote à 78° K

Cette étude sera complétée par des mesures de densité à l'hélium et de diffusion des rayons (X) aux petits angles (88).

Avant de passer aux résultats expérimentaux, nous allons voir comment on peut déterminer à l'aide du micro-B.E.T. l'isotherme d'adsorption - désorption d'un gaz.

II) TECHNIQUES ET LOIS EXPERIMENTALES UTILISEES

II A) Détermination d'une isotherme d'adsorption - désorption d'azote à - 195° C

Avant de pouvoir tracer l'isotherme d'adsorption - désorption il faut déterminer les caractéristiques de l'appareil ; c'est à-dire le volume mort de l'enceinte de mesure (A) et la section S du capillaire du manomètre différentiel (E). (fig. VI_1)

La technique opératoire est la même que celle décrite avec l'hélium au chapitre V, seules les conditions expérimentales sont différentes :

a) La burette à gaz contient de l'azote préalablement purifié par passage sur catalyseur BTS (fabriqué par la BASF) puis par distillation fractionnée.

b) La partie de l'enceinte de mesure (A) destinée à recevoir l'échantillon se trouve dans un vase Dewar contenant de l'azote liquide, et dont le niveau est maintenu constant à 1 mm près grâce à un dispositif annexe. (Voir appendice)

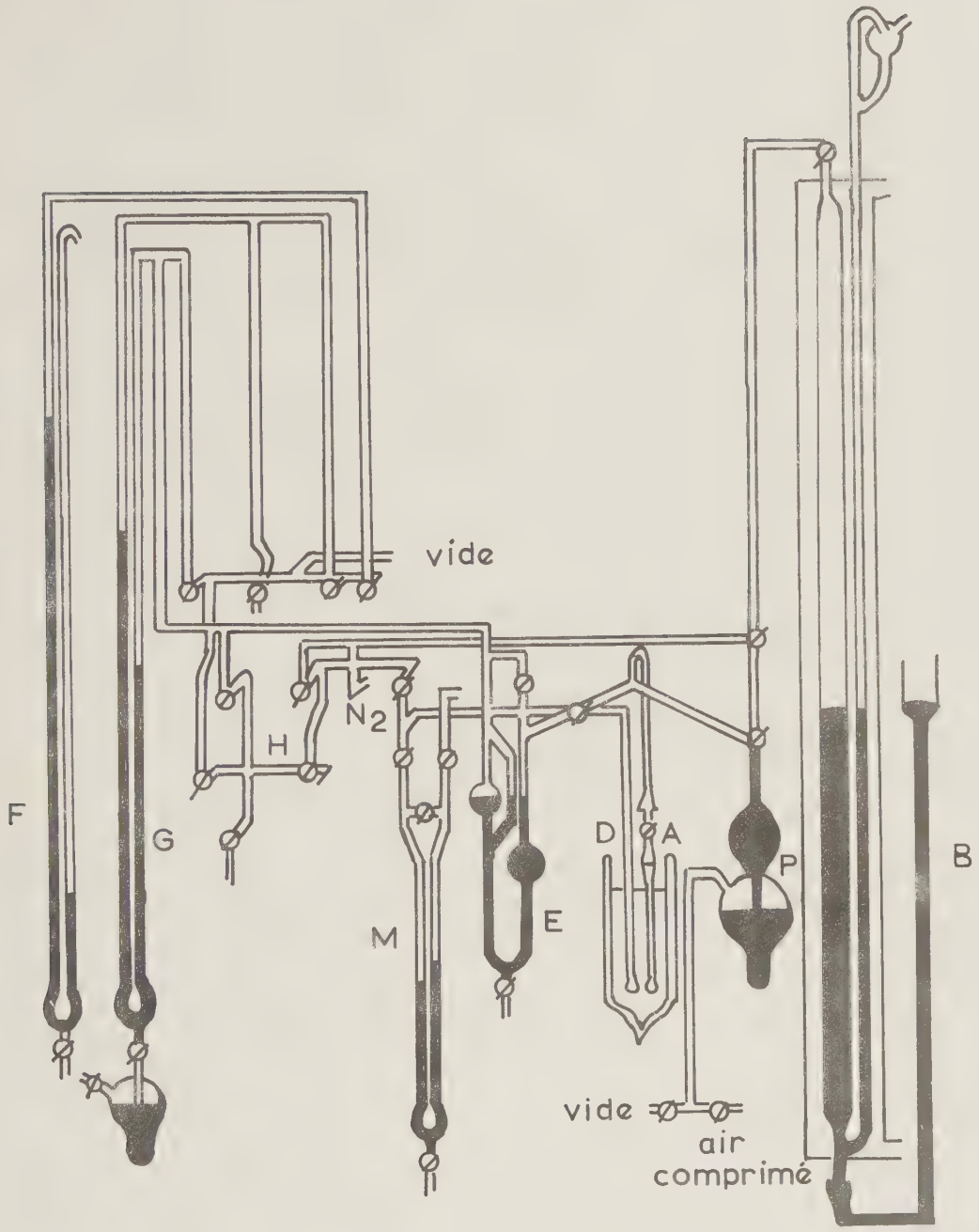


Fig VI$_1$: SCHEMA DE L'APPAREIL

c) Les autres parties de l'appareil sont placées dans une pièce thermostatée à 20° C (Précision + 0,5° C).

d) La tension de vapeur P_o de l'azote est déterminée dans les conditions de l'expérience, en mesurant la pression qui règne à l'intérieur d'une petite ampoule (D) contenant une goutte d'azote liquide purifié, cette ampoule est placée dans le bain de mesure.

Nous appellerons V_d la quantité de gaz parfait (définie dans les CNTP), qui introduite dans l'enceinte de mesure (A) crée une pression de 1 000 mm Hg dans les conditions de l'expérience (partie à 20° C plus partie à - 195° C).

Dans ces conditions, si on a introduit un volume Δ V d'azote (CNTP) dans (A), et que la pression qui y règne est $P = P_g - P_e$, on démontre que :

$$\Delta V = \frac{P}{1\,000} (V_d - SP_e)$$

Cette équation permet, comme on l'a vu précédemment, de déterminer V_d et S. Ces deux valeurs étant connues, on introduit dans l'enceinte de mesure un poids G d'échantillon. Cet échantillon occupe un certain volume, qui correspond à une quantité V_s (CNTP) de gaz parfait égale à :

$$V_s = \frac{1\,000}{760} \times \frac{273}{78} \times V_{sp} \times G \times 1{,}04 = 4{,}72 \times V_{sp} \times G$$

où V_{sp} est le volume spécifique de l'échantillon, et 1,04 un facteur correctif qui tient compte du fait que l'azote à 78° K diffère légèrement de l'état parfait.

- L'isotherme d'adsorption est obtenue point par point par des introductions successives d'azote dans l'enceinte de mesure (A). Supposons qu'à la ième injection la quantité totale de gaz introduite soit ΔV_i (CNTP) , la quantité V_a (CNTP) d'azote adsorbée par 1 gramme de substance est donnée par :

$$V_a = \frac{1}{G} \left(\Delta V_i - \frac{P_g - P_e}{1\,000} \quad (V_d - V_s - SP_e) \right) \qquad (I)$$

Dans cette équation tout est connu, on a donc la quantité $V_{a/g}$ adsorbée sous la pression relative $\frac{P}{P_o} = \frac{P_g - P_e}{P_o}$.
(La tension de vapeur P_o étant mesurée en même temps que la pression P)

- L'isotherme d'adsorption est alors déterminée avec un nombre I de points suffisamment grands et pour des pressions relatives allant de 0 à 1.

La branche de désorption est obtenue de la même façon, mais en prélevant des quantités connues d'azote de l'enceinte de mesure (A).

II B) Détermination d'une isotherme d'adsorption d'anhydride carbonique à - 78° C

On opère ici, de la même façon que pour l'azote. Il y a cependant une particularité importante. Comme il n'est pas possible d'avoir de l'anhydride carbonique sous forme liquide, nous avons admis que P_o = 1,86 atmosphère à - 78° C (Valeur proposée par LAMOND et MARSH (86)). Dans ces conditions, nous n'avons pu tracer qu'une partie de l'isotherme d'adsorption où $\frac{P}{P_o}$ est compris entre 0 et 0,4.

Il nous a fallu, en plus, résoudre un délicat problème de technologie. En effet, le temps d'équilibre après chaque nouvelle introduction de gaz est toujours très long, et une expérience nécessite en général plus de quinze jours. Nous avons dû trouver un moyen pour réaliser un bain de mesure permettant d'obtenir - 78° C durant une période aussi longue, ce qui a nécessité la construction d'un appareil spécialement adapté à cette étude et dont une description détaillée est donnée en appendice.

III) LOIS THEORIQUES UTILISEES POUR L'ETUDE DE LA TEXTURE POREUSE

Ces lois décrites dans des ouvrages spécialisés (89) seront simplement résumées ici.

III A) Etude de la porosité par adsorption d'azote à - 195° C

1) Etude de la microporosité. Méthode - t

Cette nouvelle méthode d'investigation de la microporosité d'une substance solide (pores et irrégularités superficielles de $D < 20$ Å) a été mise au point récemment par DE BOER et coll. (90). Elle repose sur l'hypothèse que l'épaisseur du film t qui recouvre la surface d'un échantillon à - 195° C, en absence de tous phénomènes de capillarité, est une constante pour chaque valeur de la pression relative $\frac{P}{P_o}$. Cette valeur est indépendante de la nature chimique de la surface ; c'est-à-dire que la fonction $t = T\left(\frac{P}{P_o}\right)$ est bien définie quelle que soit la substance étudiée.

Dans ces conditions, si nous appellons S_t la surface totale de l'échantillon (par analogie avec la surface S_{BET} (10)), et V_l le volume d'azote adsorbé sous forme liquide par 1 g de substance, on a la relation :

$$V_l = t\, S_t \quad \text{ou} \quad t = \frac{V_l}{S_t}$$

En général t est exprimé en Å, V_l en V_a cm^3 gazeux (CNTP) et S_t en m^2

la relation prend alors la forme :

$$t = 15{,}47\ \frac{V_a}{S_t}$$

c'est l'équation d'une droite qui passe par l'origine ; la surface de l'échantillon est :

$$S_t = 15{,}47\ \frac{dV_a}{d_t} = 15{,}47 \times \text{pente}.$$

Pour tracer la courbe - t, on porte sur un même graphique V_a en ordonnées , t en abscisses ainsi que les valeurs correspondantes de $\frac{P}{P_o}$ que l'on tire de la loi $t = T\left(\frac{P}{P_o}\right)$

L'expérience donnant $V_a = f\left(\frac{P}{P_o}\right)$ permet de tracer point par point cette courbe.

Pour les corps microporeux, deux cas sont à envisager suivant la forme des pores :

1° Cas :

- Pores ne donnant pas lieu à des phénomènes de condensation capillaire à l'adsorption, tels les pores plans en feuillets.

Imaginons un corps ne possédant qu'une seule catégorie de pores de cette forme de diamètre D. Au début, l'ensemble de la surface participe à l'adsorption et la courbe suit la loi théorique. A partir d'une certaine pression relative qui correspond à une épaisseur du film adsorbé $t = \frac{D}{2}$, cette catégorie de pores est remplie d'azote liquide, et la surface offerte à l'adsorption diminue, donc la courbe se trouve en-dessous de la droite théorique. En général, une substance solide possède non seulement une seule catégorie mais un ensemble de pores et la courbe - t se présente sous la forme indiquée sur la figure $VI_{2\ a}$.

2° Cas :

- Pores donnant lieu à des phénomènes de condensation capillaire à l'adsorption (ex:irrégularités superficielles du type cuvette, pores cylindriques fermés à un bout, etc...)

A partir d'une certaine pression relative qui dépend de la forme et de la taille des pores, intervient un phénomène de condensation capillaire, la quantité adsorbée est supérieure à la quantité théoriquement prévue, et la courbe - t sera située au-dessus de la droite théorique. Ce phénomène durera tant que les pores ne seront pas complètement remplis d'azote liquide. Fig. $VI_{2\ b}$.

Nous voyons ainsi que l'examen des courbes - t nous renseigne sur l'état et la forme de la microporosité d'une substance poreuse.

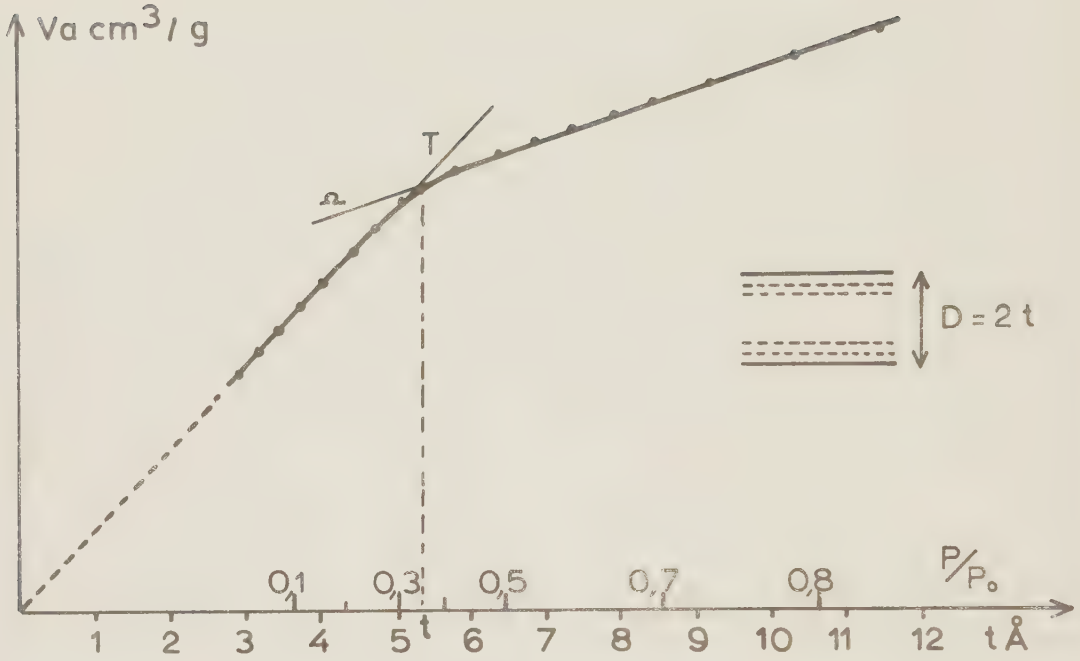


Fig VI 2a : COURBE -t- D'UN ECHANTILLON POSSEDANT DES PORES EN FEUILLETS

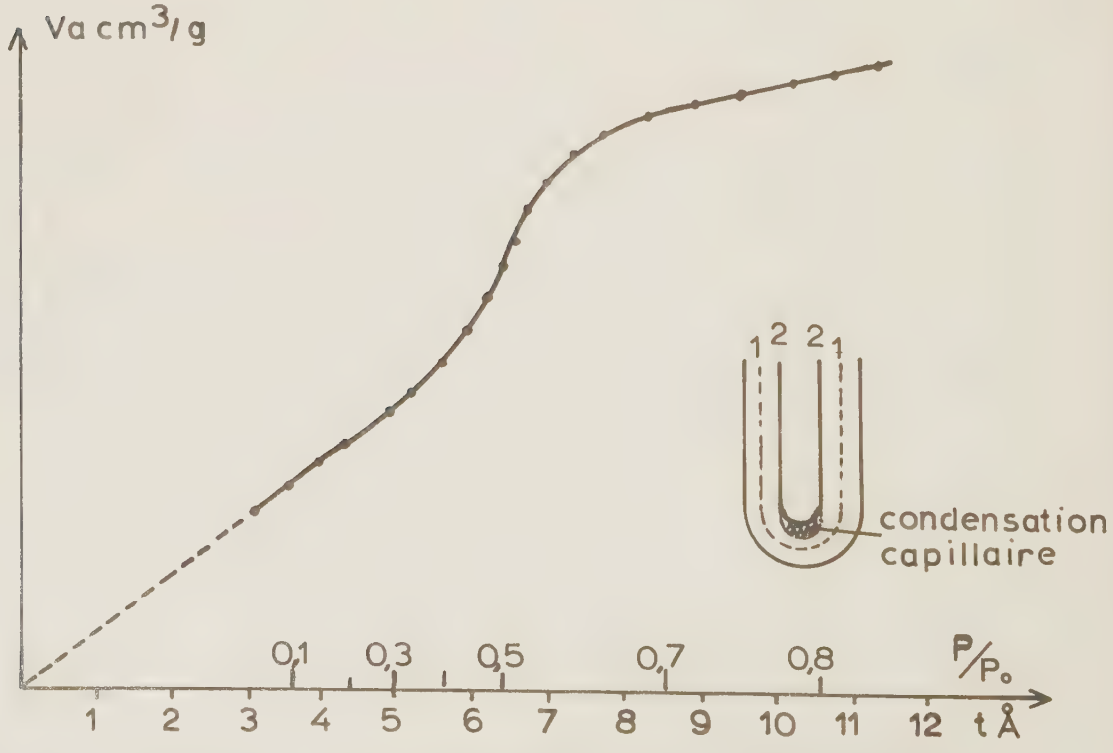


Fig VI 2b : COURBE -t- D'UN ECHANTILLON POSSEDANT DES IRREGULARITES DE SURFACE

2) Etude des pores de transition. Calcul de la distribution de pores

La méthode de calcul de la distribution des pores que nous allons décrire ici, correspond à des pores plans en feuillets (en accord avec les résultats obtenus par la méthode - t) et a été proposée par INNES (91) et STEGGERDA (92).

Lors de l'adsorption et de la désorption d'un gaz sur un corps poreux, en plus de la formation d'un film multimoléculaire sur les parois des pores, il se produit à l'intérieur du capillaire restant libre une condensation dite "condensation capillaire". Si on désigne par V_m le volume correspondant à la monocouche et par V le volume adsorbé sous une pression P, le rapport $\frac{V}{V_m}$ croit généralement plus vite que ne le prévoit la théorie BET (93); la différence doit être imputée à la "condensation capillaire".

Principe de la méthode

La condensation capillaire se produit parce que la tension de vapeur P au-dessus du ménisque concave formé par un liquide est inférieure à la tension de vapeur P_o d'une surface plane du même liquide ; P et P_o sont liés par la relation de KELVIN

$$\text{Log } \frac{P}{P_o} = \frac{2 \gamma V_m \cos \theta}{R_K RT} \qquad \text{(II)}$$

ou γ est la tension superficielle de l'adsorbat à l'état liquide

V_m son volume molaire également à l'état liquide

R_K = rayon de Kelvin

θ = angle de mouillage (θ = 0 dès que le nombre de couche du liquide adsorbé est supérieur à 1)

R = constante des gaz et T température absolue.

Cette équation permet de calculer le rayon de Kelvin R_K en fonction de la pression relative $\frac{P}{P_o}$.

Pour avoir le spectre de répartition de pores, on étudie l'isotherme de désorption à partir de la pression relative la plus

élevée, où commence le cycle d'hystérèse jusqu'à la pression relative la plus faible où il se termine.

Nous allons découper cette branche de désorption en i intervalles à partir des pressions relatives les plus fortes (1, 2, ... n, n + 1, ... i).

Quand on passe de la pression $\frac{P_n}{P_o}$ à $\frac{P_{n+1}}{P_o}$ la quantité (CNTP) N_2 recueillie est égale à ΔV^n_{n+1} (fig. VI $_{3\ a}$).

Considérons par exemple trois catégories de pores (fig. VI$_{3\ b}$)

a) les pores dont le diamètre est supérieur à une certaine valeur D_n (Catégorie (A))

b) les pores dont le diamètre est égal à D_n (Catégorie (B))

c) les pores dont le diamètre est inférieur à D_n (Catégorie (C))

A la pression relative $\frac{P_n}{P_o}$, l'épaisseur du film adsorbé est t_n

- les pores de la catégorie (A) sont recouverts d'un film t_n
- les pores de la catégorie (B) et (C) sont remplis d'azote liquide

A la pression relative $\frac{P_{n+1}}{P_o}$, l'épaisseur du film adsorbé est t_{n+1}

- les pores de la catégorie (A) sont recouverts d'un film t_{n+1}
- les pores de la catégorie (B) commencent à se vider de leur condensat capillaire et sont recouverts d'une épaisseur de film t_{n+1}
- les pores de la catégorie (C) restent invariants durant cette désorption.

Nous appellerons S_n la surface des pores de diamètre D_n ; dans ces conditions la surface des pores de diamètre supérieur à

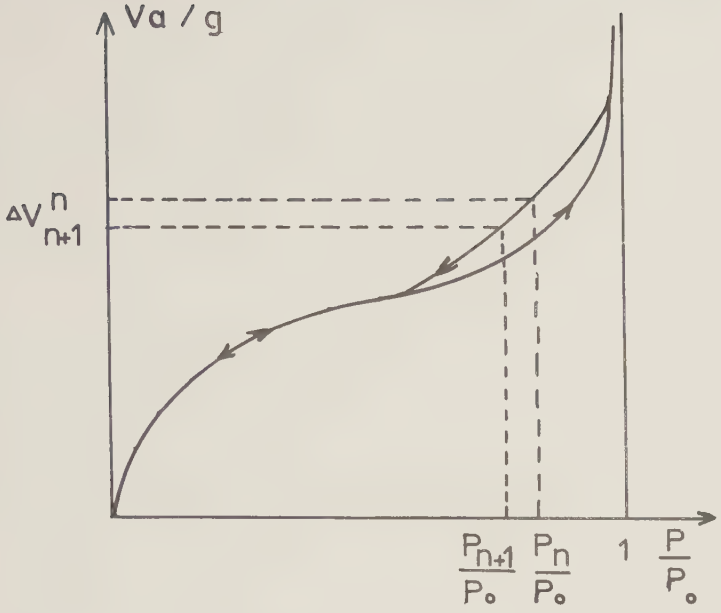


Fig VI 3 a

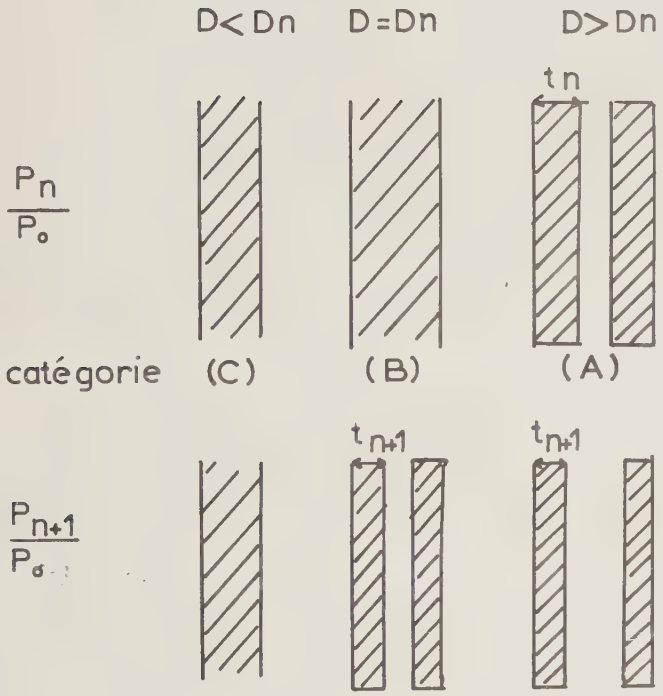


Fig VI 3 b

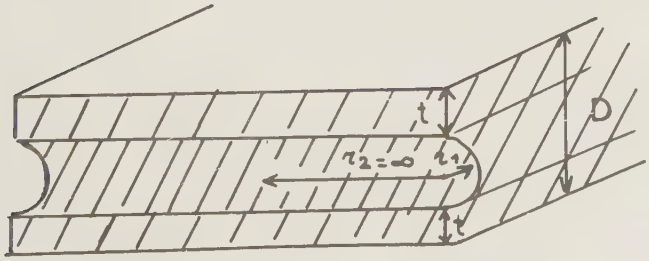


Fig VI 3 c

D_n est : $\sum_{n=1}^{n=n} S_{n-1}$. Il en résulte puisque nous avons supposé une distribution de pores en forme de feuillets plans que la quantité ΔV^n_{n+1} est égale à :

$$\Delta V^n_{n+1} = \frac{1}{2} (D_n - 2t_{n+1}) S_n + (t_n - t_{n+1}) \sum_{n=1}^{n=n} S_{n-1} \quad \text{(III)}$$

Cette équation n'est pas très exploitable sous cette forme, on peut la transformer en remarquant que le volume des pores de diamètre D_n est :

$$V_P^{D_n} = \frac{1}{2} S_n D_n \quad \text{ou} \quad S_n = \frac{2 V_P^{D_n}}{D_n}$$

Ce qui permet, en remplaçant S_n par sa valeur, d'écrire :

$$V_P^{D_n} = \frac{D_n}{D_n - 2t_{n+1}} \Delta V^n_{n+1} - \frac{D_n}{D_n - 2t_{n+1}} (t_n - t_{n+1}) \sum_{n=1}^{n=n} S_{n-1} \quad \text{(IV)}$$

Dans cette équation (IV) tout est connu sauf $V_P^{D_n}$ et D_n.
La valeur de D_n va nous être donnée par la loi de Kelvin.
Le rayon R_K de Kelvin que l'on peut calculer pour chaque valeur de la pression relative $\frac{P}{P_o}$ (équation II) est relié aux deux rayons principaux du ménisque par la relation : $\frac{2}{R_K} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$.

Dans le cas de pores plans en feuillets , le ménisque a la forme d'un demi-cylindre (fig. $VI_{3\,c}$) donc :

$R_1 = \frac{1}{2} (D - 2t)$ D = diamètre du pore
t = épaisseur du film

$R_2 = \infty$

Le rayon de Kelvin a donc comme valeur pour $\frac{P}{P_o} = \frac{P_n}{P_o}$

$$\frac{2}{R_{Kn}} = \frac{2}{D_n - 2t_n} + \frac{1}{\infty} \quad \text{d'où} \quad D_n = R_{Kn} + 2t_n \qquad (V)$$

en reportant cette valeur dans (IV) on obtient l'équation :

$$V_P^{D_n} = R_n \Delta V_{n+1}^n - R_n \Delta t_n \sum_{n=1}^{n=n} S_n - 1 \qquad (VI)$$

où R_n est une fonction que l'on peut calculer que chaque valeur de la pression relative $\frac{P_n}{P_o}$

La distribution de pores nous est fournie par un calcul de récurrence :

ex : n = 1 $S_o = 0$ car tous les pores sont remplis d'azote liquide, la formule (VI) s'écrit :

$$V_{P_1}^{D_1} = R_1 \Delta V_1^2$$

Comme R_1 est connu et ΔV_1^2 nous est donné par l'isotherme de désorption, le terme $V_{P_1}^{D_1}$ est donc déterminé ; ainsi que la surface S_1 que l'on tire de la relation :

$$V_{P_1}^{D_1} = \frac{1}{2} S_1 D_1$$

De même pour n = 2 on a :

$$V_{P_2}^{D_2} = R_2 \Delta V_3^2 - R_2 \Delta t_2 \; S_1 \quad \text{équation qui permet}$$

de calculer $V_{P_2}^{D_2}$ d'où S_2 etc...

En résumé, cette méthode nous permet d'obtenir la surface et le volume de chaque catégorie de pores, ainsi que la surface et le volume cumulatif des différentes catégories de pores en fonction de leur diamètre.

Etant donné que le nombre n est grand, et pour éviter tous risques d'erreur dans les opérations, le dépouillement de nos résultats expérimentaux a été fait par une calculatrice IBM (appartenant à la Société des Potasses d'Alsace). Nous donnons en appendice un tableau de résultats ainsi obtenus, et qui concerne un échantillon de charbon actif.

III B) Etude de la microporosité à l'aide de l'équation de DUBININ

L'équation de DUBININ est une relation générale, qui est valable pour des gaz adsorbés sous forme liquide (ou dans un état très condensé) à la surface d'une substance solide.

DUBININ remarque que la théorie BET utilise, pour le calcul de surface, un domaine de pression relative où l'adsorption multimoléculaire interdit en fait son application au cas d'adsorbants présentant une porosité très fine, (pores de rayon très petit). L'auteur a donc cherché une méthode qui ne fasse appel, dans tous les cas, qu'à des points expérimentaux correspondant à des pressions suffisamment faibles pour ne pas excéder la zone d'édification de la monocouche. Le calcul fait appel à la théorie de POLANYI (89) et permet d'aboutir à l'équation suivante (84) (54) :

$$\mathrm{Log}_{10}\, V_a = \mathrm{Log}_{10}\, V_o - \frac{BT^2}{\beta^2} \left(\mathrm{Log}_{10} \frac{P_o}{P}\right)^2 \qquad \text{(VII)}$$

où V_a = quantité de gaz adsorbé (en mm mole/g) sous la pression d'équilibre P

V_o = volume des micropores

P_o = tension de vapeur de l'adsorbat à la température T du bain de mesure

β = coefficient d'affinité de l'adsorbat

B = constante de proportionalité

Pour des corps où il n'y a pas de condensation capillaire, la valeur de V_o est en bon accord avec celle de V_m obtenue par l'équation BET pour la monocouche.

En admettant que le volume V_o des micropores soit identique au volume V_m de la monocouche, on peut faire une estimation de la surface de l'échantillon. Cependant DUBININ pense que le concept de la surface spécifique est dépourvu de tout sens physique et qu'il vaut mieux définir un corps microporeux par le volume V_o des micropores et le coefficient $D = \frac{BT^2}{\beta^2}$ qui est une caractéristique indirecte de la taille des micropores (54). (Le coefficient D croit si le diamètre des micropores augmente).

IV) RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons étudié plus particulièrement l'influence de l'oxydation à température relativement basse, l'influence de la carbonisation et l'influence de l'activation, sur la texture du charbon initial n° 1.

IV A) Influence de l'oxydation à température relativement basse

L'oxydation de matières carbonées a fait l'objet de nombreux travaux dont la plupart portent sur la chimisorption de l'oxygène (voir chapitre II) ; toutefois des publications récentes concernent l'influence de l'oxydation sur la texture de substances carbonées. En particulier BASTICK et FANAL (94) en oxydant un semi-coke par un mélange oxygène-azote ont constaté que cette oxydation entraîne un élargissement des micropores. DONNET et PAPIRER (95) en étudiant l'action de l'ozone sur les noirs de carbone ont observé qu'au début de la réaction, la surface spécifique de l'échantillon diminuait.

Pour notre part, cette étude a été effectuée sur les échantillons n°1, 2, 3 et 4 qui rappelons-le ont des teneurs en oxygène croissant avec la température d'oxydation (Tableau I_1). Ces températures étant relativement basses, on peut admettre en première approximation que l'évolution de la texture due à la température demeure négligeable.

a) Etude de la texture par adsorption d'anhydride carbonique à 195° K

La détermination de la texture de charbons microporeux est extrêmement difficile, comme nous le signalions au début de ce chapitre. Les molécules d'anhydride carbonique à 195° K ont une énergie cinétique suffisante pour franchir des orifices d'entrées de pores dont les dimensions sont probablement inférieures à une dizaine d'angströms. L'utilisation de l'anhydride carbonique est donc particulièrement recommandée (86, 87, 96) dans le cas où l'on désire étudier la majeure partie de la surface interne de l'échantillon.

Les figures $VI_{4\ a}$ et $VI_{4\ b}$ montrent les isothermes d'adsorption du CO_2 obtenues avec les échantillons n° 1 et 4. Ces isothermes sont très comparables et laissent prévoir des textures relativement voisines. La représentation graphique de ces résultats selon la méthode de DUBININ (fig. $VI_{4\ c}$) permet de tirer les conclusions suivantes :

1°) Ces échantillons ne suivent pas parfaitement la loi de DUBININ en effet, pour des pressions relatives très faibles $\left[\left(\text{Log}\ \frac{P_o}{P}\right)^2 > 7{,}5\right]$, les quantités de gaz adsorbées augmentent très fortement, phénomène qui peut correspondre à une condensation parasite (partie AB de la courbe pour l'échantillon n° 1 et A' B' pour l'échantillon n° 4).

A partir du point B (respectivement B'), les micropores ou irrégularités superficielles responsables de cette anomalie sont remplis d'anhydride carbonique, et l'échantillon suit alors la loi théorique.

2°) Ces phénomènes parasites sont moins importants dans le cas de l'échantillon n° 4, ce qui entraîne pour les basses pressions une diminution des quantités adsorbées par rapport à l'échantillon n° 1. Ce résultat s'explique très bien en admettant que l'oxydation a eu pour effet de provoquer une légère usure des étranglements qui donnent accès aux micropores.

3°) L'ouverture de la microporosité durant l'oxydation est confirmée par le fait, que la pente CB' de l'échantillon n° 4 est supérieure à la pente CB de l'échantillon n° 1.

ADSORPTION DE CO_2 PAR LES ECHANTILLONS 1 et 4

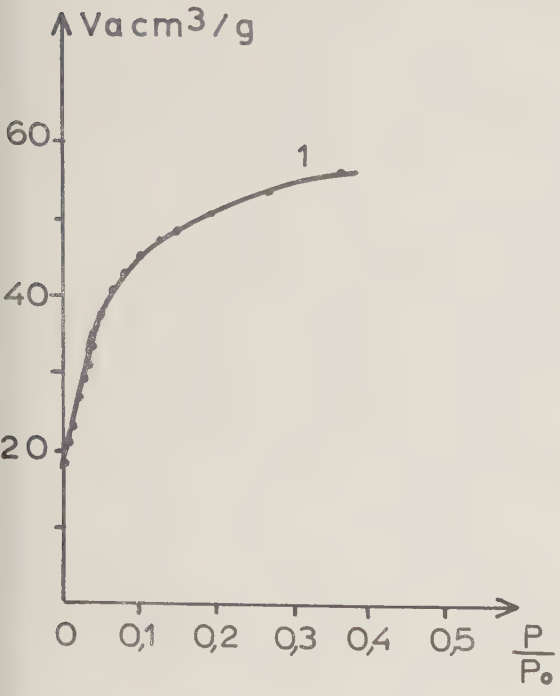


Fig VI 4 a

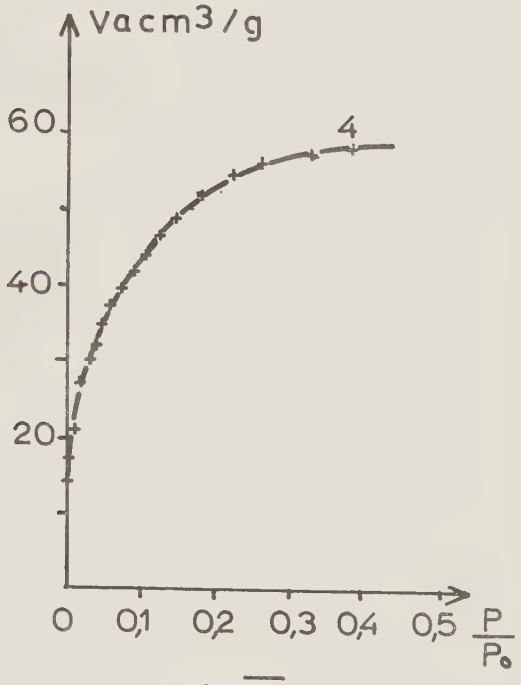


Fig VI 4 b

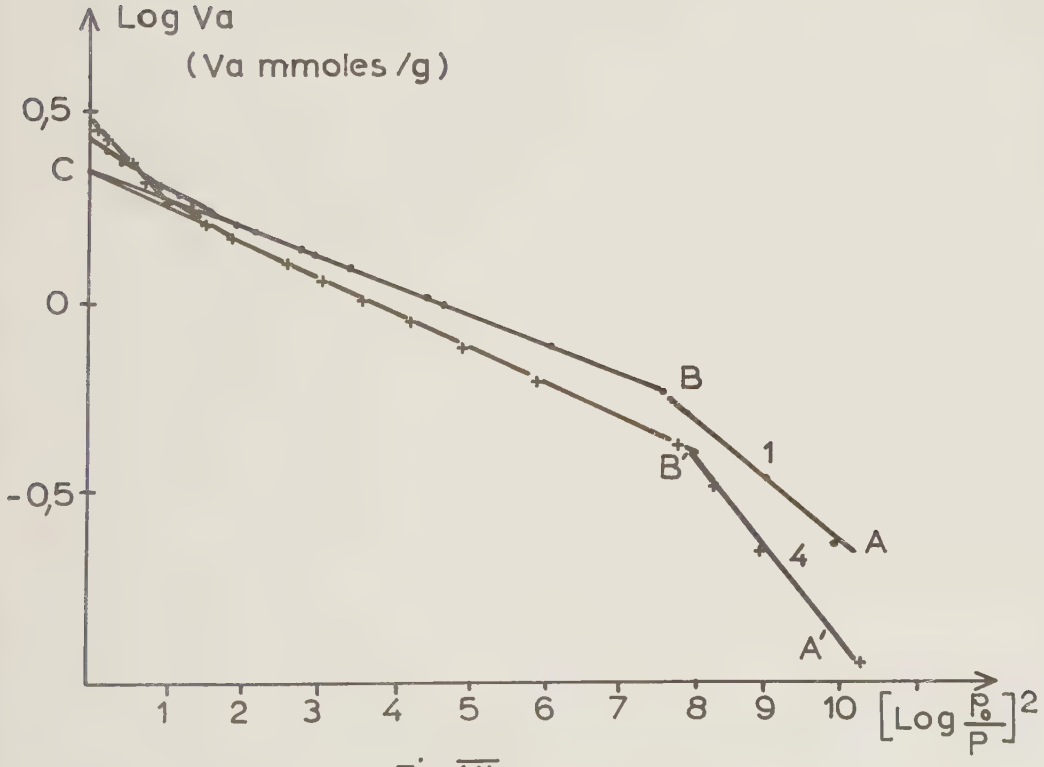


Fig VI 4 c

4°) L'attaque oxydante doit être extrêmement modérée car elle ne semble pas avoir modifié de façon sensible le volume V_o des micropores.

b) Etude de la texture par adsorption d'azote à 78° K

A cause de la différence d'énergie de diffusion entre l'azote à 78° K et l'anhydride carbonique à 195° K, la molécule d'azote ne pourra atteindre qu'une faible partie du réseau des micropores présents à la surface du charbon. Il est probable que les mesures de porosité que nous avons effectuées, n'intéressent que la partie la plus accessible de l'échantillon, c'est-à-dire sa surface externe.

La méthode - t très pratique pour suivre l'évolution d'une attaque qui modifie progressivement la texture, peut néanmoins faire l'objet de certaines réserves quant à la valeur quantitative des résultats obtenus (97, 98).

Les courbes - t expérimentales (fig. $VI_{5\ a}$, $VI_{5\ b}$ et $VI_{5\ c}$) mettent en relief, pour le charbon initial n° 1, l'existence de deux catégories d'irrégularités superficielles qui par leur taille et leur forme, sont responsables des phénomènes de condensation capillaire que l'on observe pour des domaines de pressions de l'ordre de 0,2 et 0,7. L'oxydation progressive de cet échantillon élimine graduellement ces irrégularités (n° 2, 3 et 4) et provoque ainsi une baisse sensible de la surface offerte à l'azote. Ce phénomène explique les observations effectuées par DONNET et PAPIRER sur des noirs de carbone oxydés à basse température par de l'ozone.

Ces résultats montrent donc que l'attaque oxydante est très modérée et provoque à la fois un élargissement des micropores et un lissage de la surface externe ; comme l'indique l'essai d'interprétation de la figure VI_6

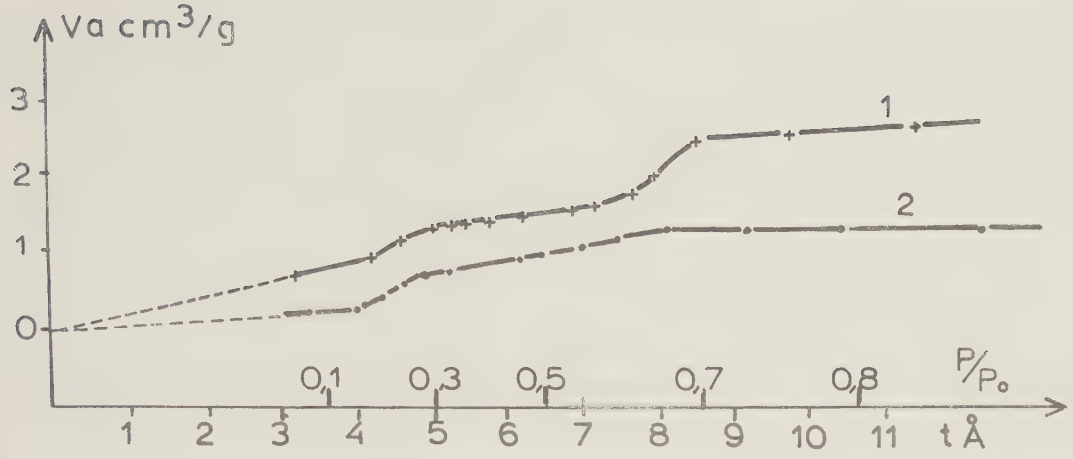


Fig VI 5a : COURBE - t - DES ECHANTILLONS 1 et 2

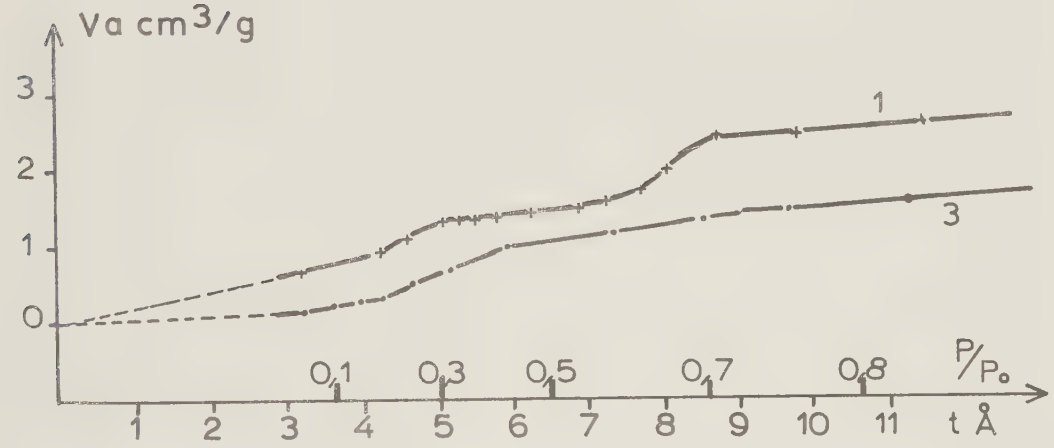


Fig VI 5b : COURBE - t - DES ECHANTILLONS 1 et 3

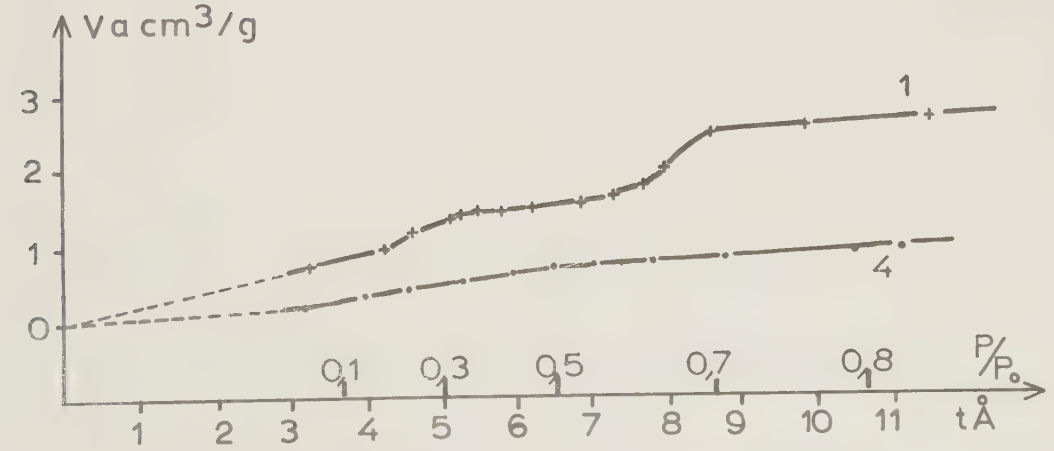


Fig VI 5c : COURBE - t - DES ECHANTILLONS 1 et 4

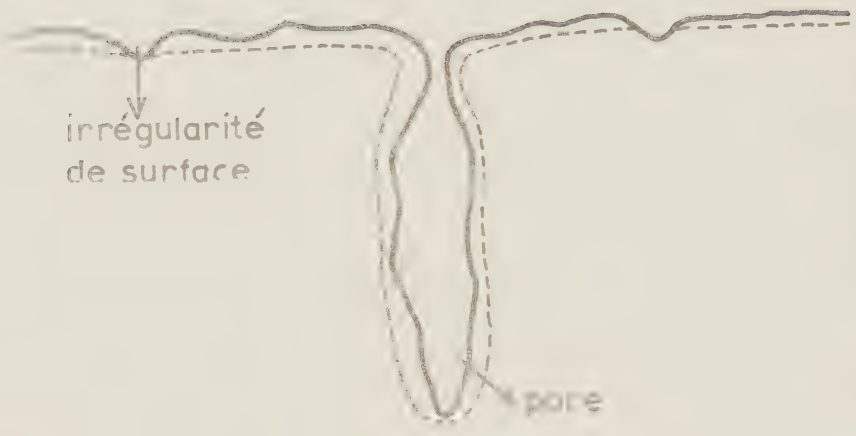


Fig VI 6

IV B) Influence de la carbonisation

Nos échantillons de charbons actifs ayant été obtenus par gazéification à 900° C ; il était indispensable de connaître le rôle exact joué par l'élévation de température. Les échantillons n° 1, 2, 3 et 4 ont donc été carbonisés à 900° C dans des conditions strictement identiques à l'activation, mais en remplaçant la phase gazeuse activante - H_2O - par de l'azote préalablement débarassé de toute trace d'oxygène, d'eau et d'anhydride carbonique. On obtient ainsi la série d'échantillons n° 1", 2", 3" et 4".

a) Etude de la texture par adsorption d'anhydride carbonique à 195° K

La carbonisation entraîne le départ de matières volatiles, ce qui a pour effet de provoquer une ouverture de la microporosité. La teneur en matières volatiles est d'autant plus élevée que le taux en oxygène chimisorbé est plus fort. On doit donc s'attendre à obtenir une microporosité d'autant plus ouverte que les échantillons sont plus riches en oxygène : c'est-à-dire quand on passe des échantillons 1" à 4". Les isothermes d'adsorption (fig. VI_7) laissent prévoir que ces

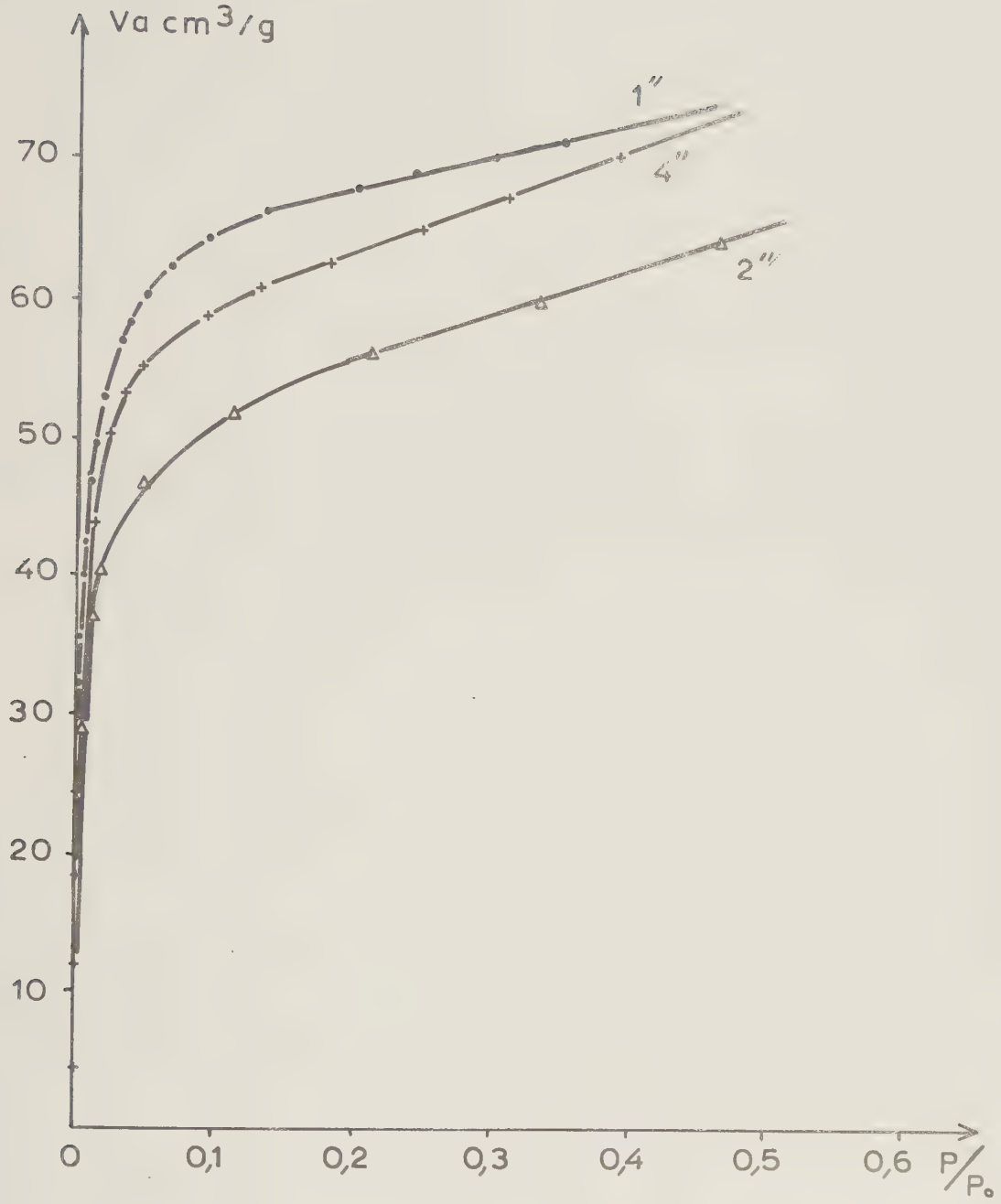


Fig VI$_7$: ADSORPTION DE CO_2 PAR LES ECHANTILLONS 1", 2" et 4"

échantillons ont des textures assez différentes. En effet, c'est l'échantillon n° 1" qui possède, dans le domaine des pressions étudiées, le plus fort pouvoir adsorbant ; cette anomalie peut s'expliquer aisément par la présence dans certains micropores de phénomènes de condensation parasite. L'exploitation des résultats à l'aide de l'équation de DUBININ permet une vérification de cette hypothèse (fig. $VI_{8\ a}$, $VI_{8\ b}$ et $VI_{8\ c}$). En particulier, l'échantillon n° 4" ne donne plus lieu à des phénomènes de condensation encore détectables avec l'appareil utilisé.

On peut remarquer de plus que :

1°) Le volume V_o des micropores a nettement augmenté par rapport aux échantillons avant carbonisation.

2°) Les pentes des courbes obtenues et qui sont une estimation indirecte du diamètre moyen des micropores, sont inférieures à celles déterminées pour les échantillons de départ. Ce résultat provient du fait que l'augmentation du volume V_o des micropores résulte d'une ouverture progressive de la microporosité qui était responsable des phénomènes parasites de condensation observés sur les échantillons n° 1, 2, 3 et 4. (Ce phénomène pourrait correspondre au 1er stade de l'activation observé par SINGH).

b) Etude de la texture par adsorption d'azote à 78° K

Le diamètre des micropores est encore trop faible pour que les molécules d'azote puissent diffuser librement à travers le réseau.

L'étude de la surface externe à l'aide de la méthode - t (fig. $VI_{9\ a}$ et $VI_{9\ b}$) permet une généralisation des résultats obtenus avec l'anhydride carbonique. Il est probable que le départ des matières volatiles entraîne la création en surface d'un ensemble d'irrégularités (petits cratères) dont les diamètres moyens augmentent avec la teneur en oxygène du produit avant carbonisation.

IV C) Evolution de la texture en fonction de l'activation

La texture finale d'un charbon actif dépend pour une part au moins des caractéristiques du produit de départ. Comme nous venons de le constater

ADSORPTION DE CO_2 PAR LES ECHANTILLONS 1", 2" et 4"

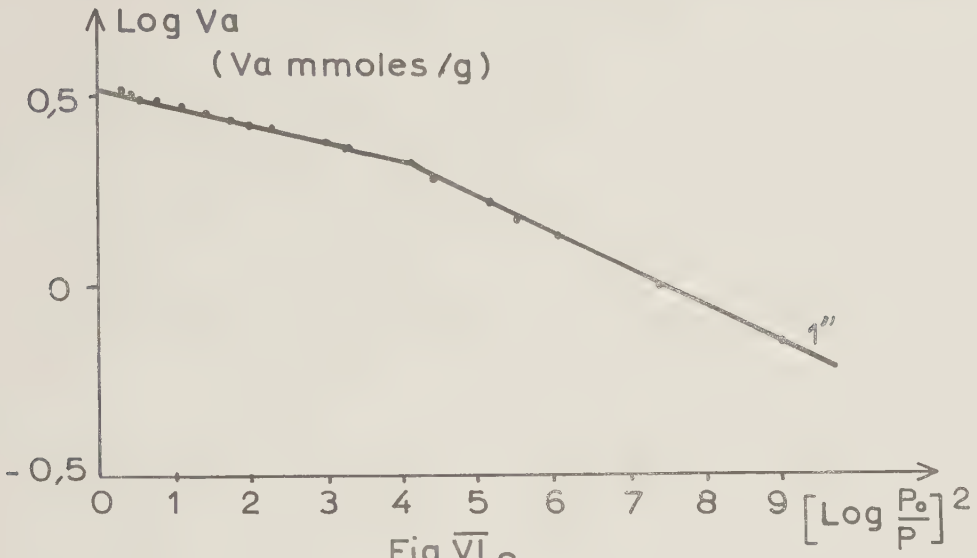


Fig VI 8a

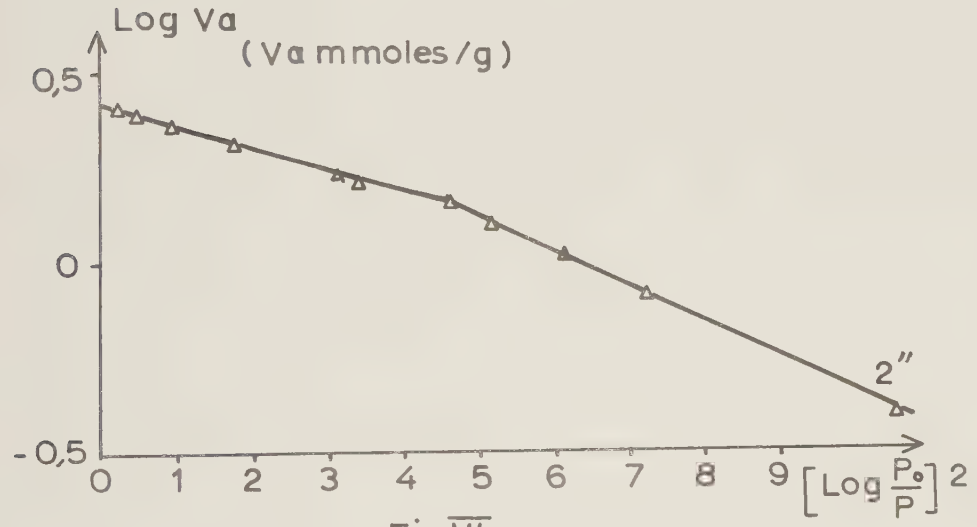


Fig VI 8 b

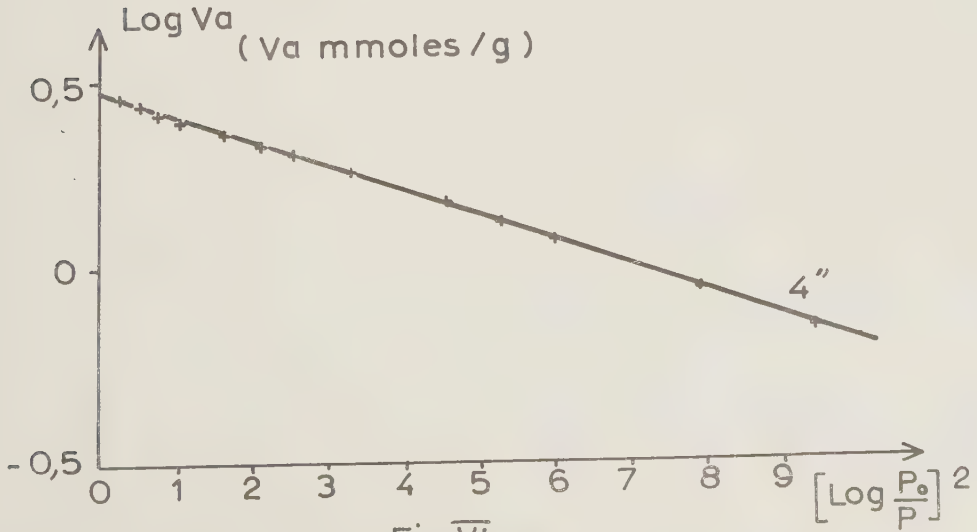


Fig VI 8 c

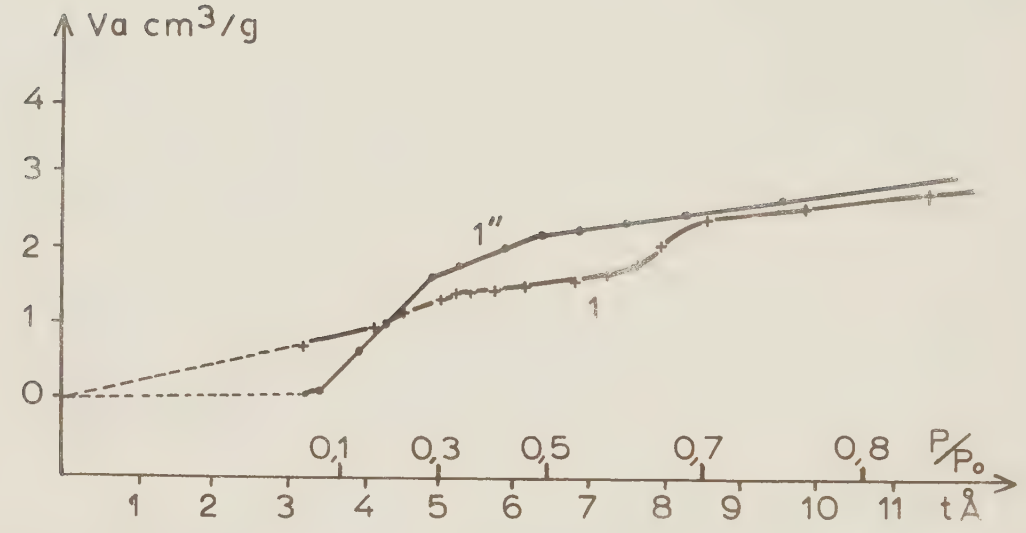


Fig VI 9a : COURBE - t - DES ECHANTILLONS 1 et 1"

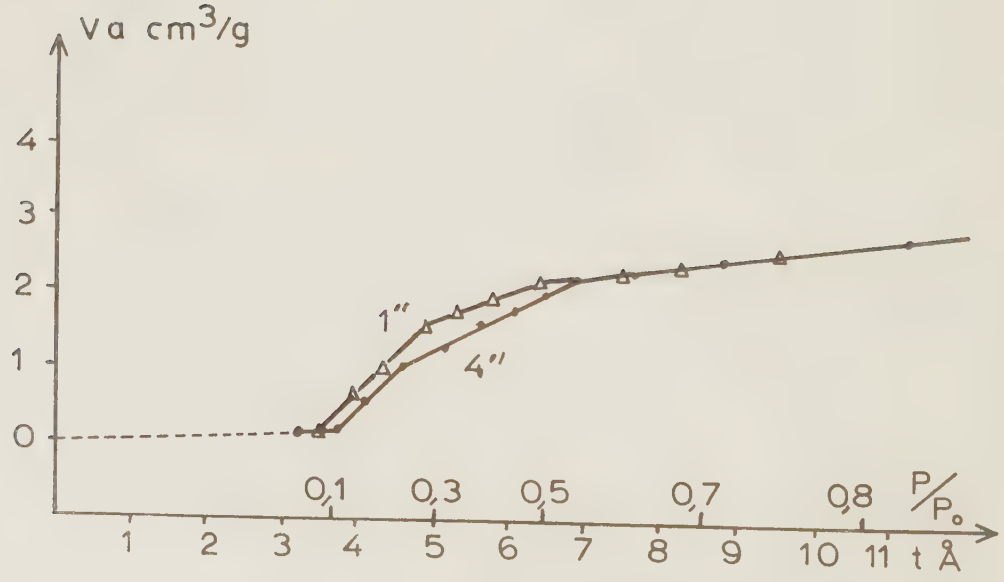


Fig VI 9b : COURBE - t - DES ECHANTILLONS 1" et 4"

la teneur en oxygène chimisorbé joue un rôle non négligeable sur l'état de la surface avant activation. Il faut donc s'attendre à obtenir à partir des échantillons 1 à 4 des charbons actifs ayant des spectres de pores différents.

a) Etude de la texture par adsorption d'anhydride carbonique à 195° K

Grâce à l'activation, le réseau des micropores que l'on a mis en évidence lors de l'oxydation et de la carbonisation va être notablement élargi et agrandi, et par conséquence nous devons assister à une disparition des phénomènes de condensation parasites, comme le confirment les figures $VI_{10\ a}$, $VI_{10\ b}$, $VI_{10\ c}$ et $VI_{10\ d}$, obtenues respectivement avec les échantillons de charbons actifs n° 5, 7, 14 et 16, sur lesquelles on note :

1°) Un très net accroissement du volume des micropores par rapport à la carbonisation, création de pores nouveaux (phénomène qui est à rapprocher du 2e stade de la classification de SINGH).

2°) Une augmentation du diamètre et volume des micropores en fonction du taux d'usure (3e stade observé par SINGH)

3°) A taux d'usure constant (échantillon 5, 14 et 7, 16) les caractéristiques des micropores sont sensiblement identiques.

Il ne semble pas dans ces conditions, qu'une augmentation du taux d'oxygène avant activation modifie énormément le réseau des micropores. Ce résultat sera retrouvé par la suite et nous verrons que par contre le taux d'oxygène joue un rôle essentiel sur les pores de transition.

b) Etude de la texture par adsorption d'azote à 78° K

Dans le cas des charbons actifs où les quantités de gaz adsorbées sont très grandes, il devient possible de faire une étude complète de la répartition des dimensions de pores.

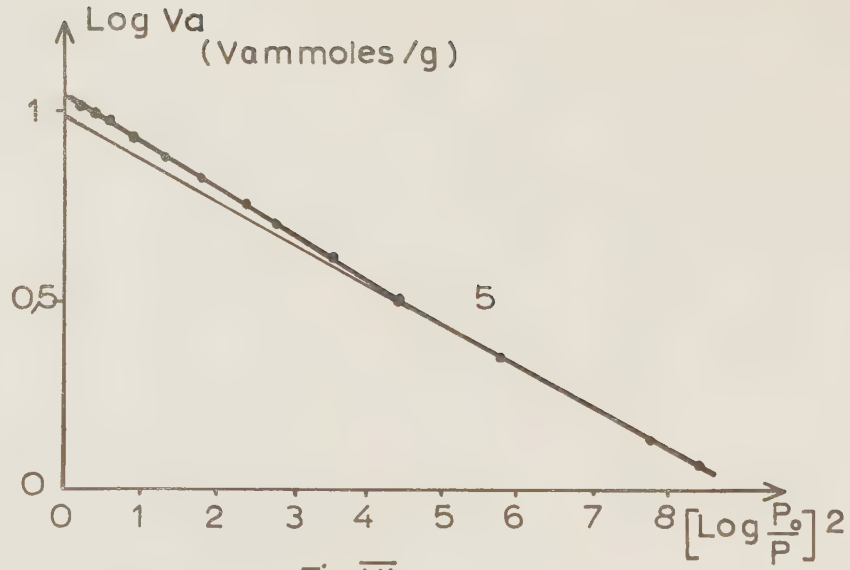


Fig VI 10 a

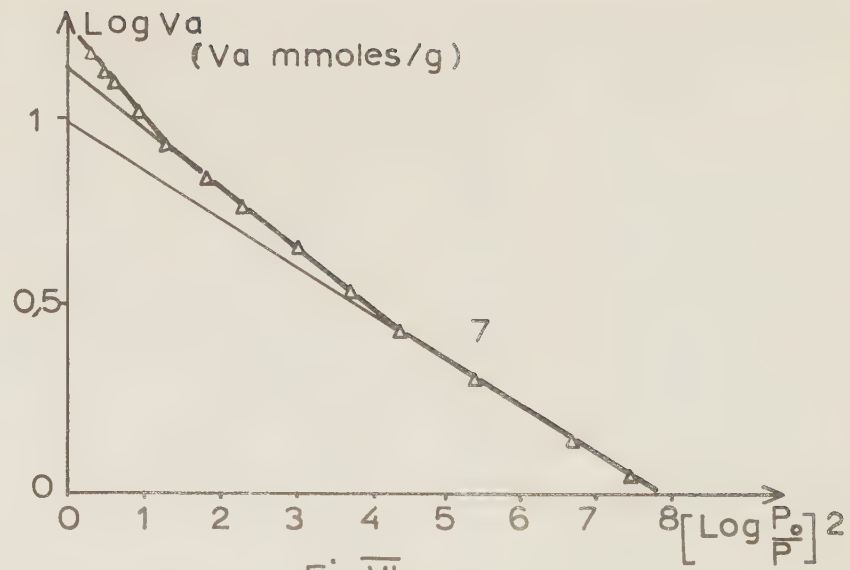


Fig VI 10 b

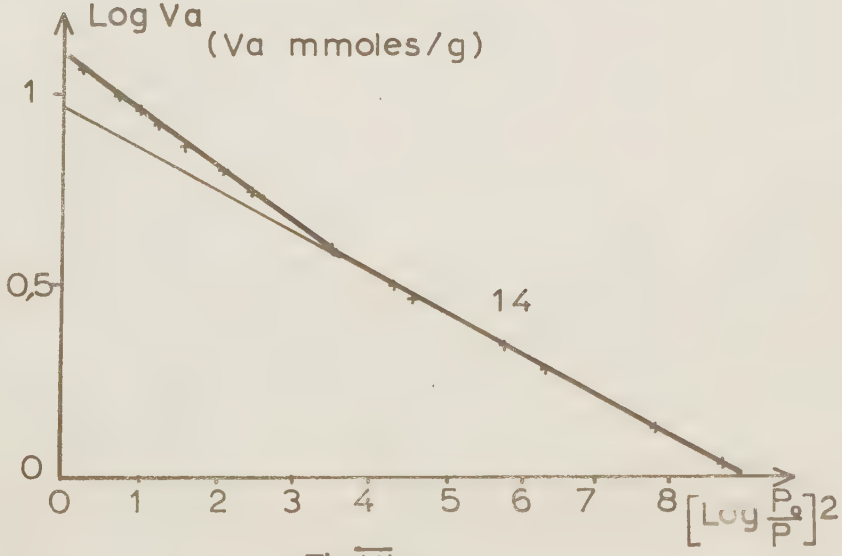


Fig VI 10 c

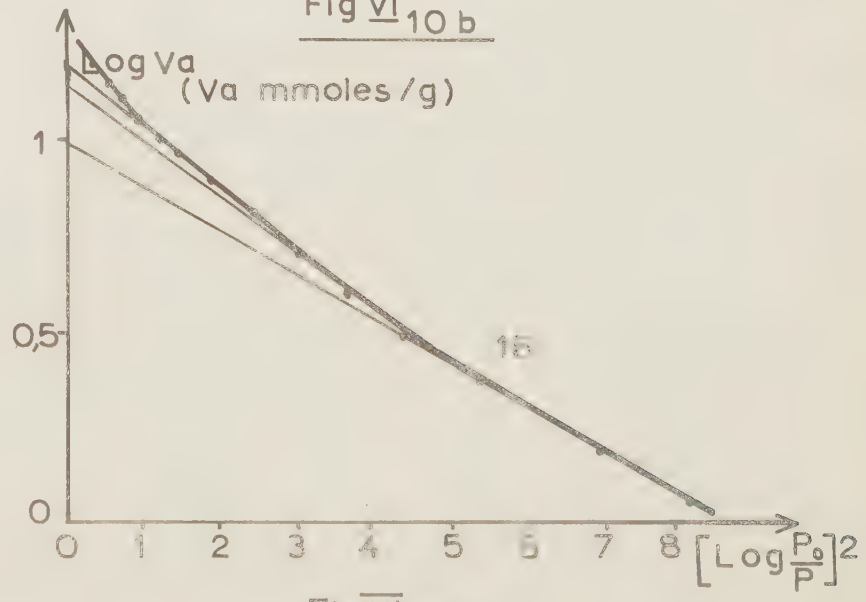


Fig VI 10 d

ADSORPTION DE CO_2 PAR LES ECHANTILLONS 5, 7, 14 et 16

Les figures VI_{11} et VI_{12} nous donnent l'allure des isothermes d'adsorption - désorption d'azote obtenues avec les séries 5, 6, 7 et 14, 15, 16. On observe de façon générale que les quantités d'azote adsorbées augmentent progressivement avec le taux d'usure. Si on compare les séries entre elles, une oxydation préalable se traduit par :

- une augmentation des quantités adsorbées

- une augmentation du cycle d'hystérèse, c'est-à-dire un accroissement de la surface et du volume des pores de transition.

1) Etude des pores de transition

Les calculs de la distribution de pores ont été faits à l'aide de la méthode décrite par INNES et STEGGERDA. Sur les figures $VI_{13\ a}$ et $VI_{13\ b}$, nous avons porté la surface cumulative en fonction du diamètre des pores. Ces résultats mettent en évidence un élargissement des pores en fonction du taux d'usure. A taux d'usure constant, la surface cumulative croît avec la teneur en oxygène du produit avant activation (figure $VI_{13\ c}$).

2) Etude des micropores

2.1) A l'aide de la méthode - t

Les micropores sont très importants car ils représentent presque à eux seuls la surface et le volume offerts à l'adsorption. Une étude quantitative exacte est très difficile mais la méthode - t donne des résultats comparatifs très intéressants.

Les courbes - t obtenues (fig. $VI_{14\ a}$ et $VI_{14\ b}$) montrent qu'après activation nos échantillons sont probablement constitués par un ensemble de pores plans en feuillets. Nous avons vu, que si nous appelons T la droite passant par l'origine pour les faibles pressions relatives et t sa pente, la surface de l'échantillon est donnée par :

$$S_t = 15{,}47 \cdot t$$

De la même façon si Ω est la tangente à la courbe - t pour les fortes valeurs de la pression relative

Fig VI 11

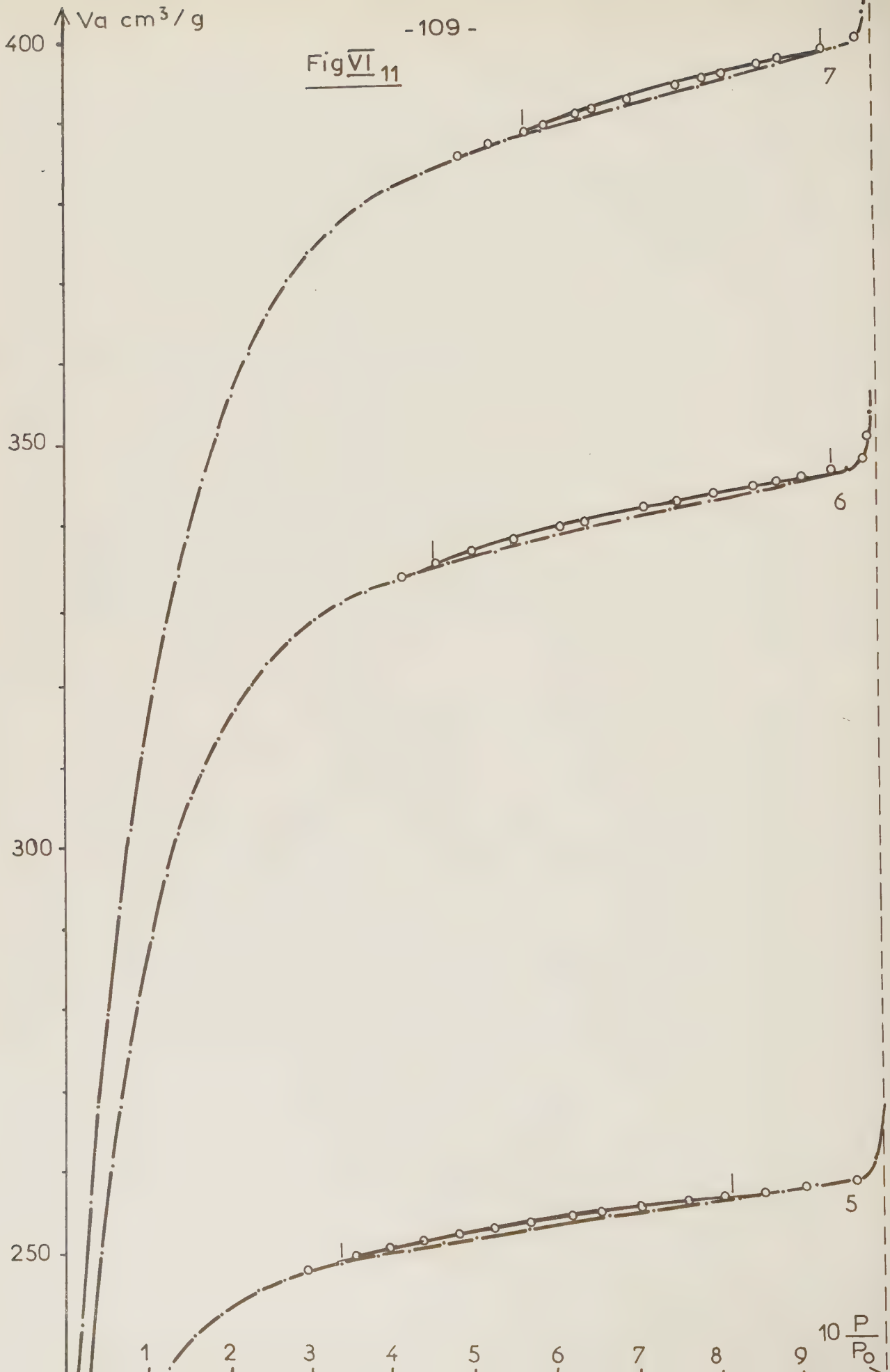
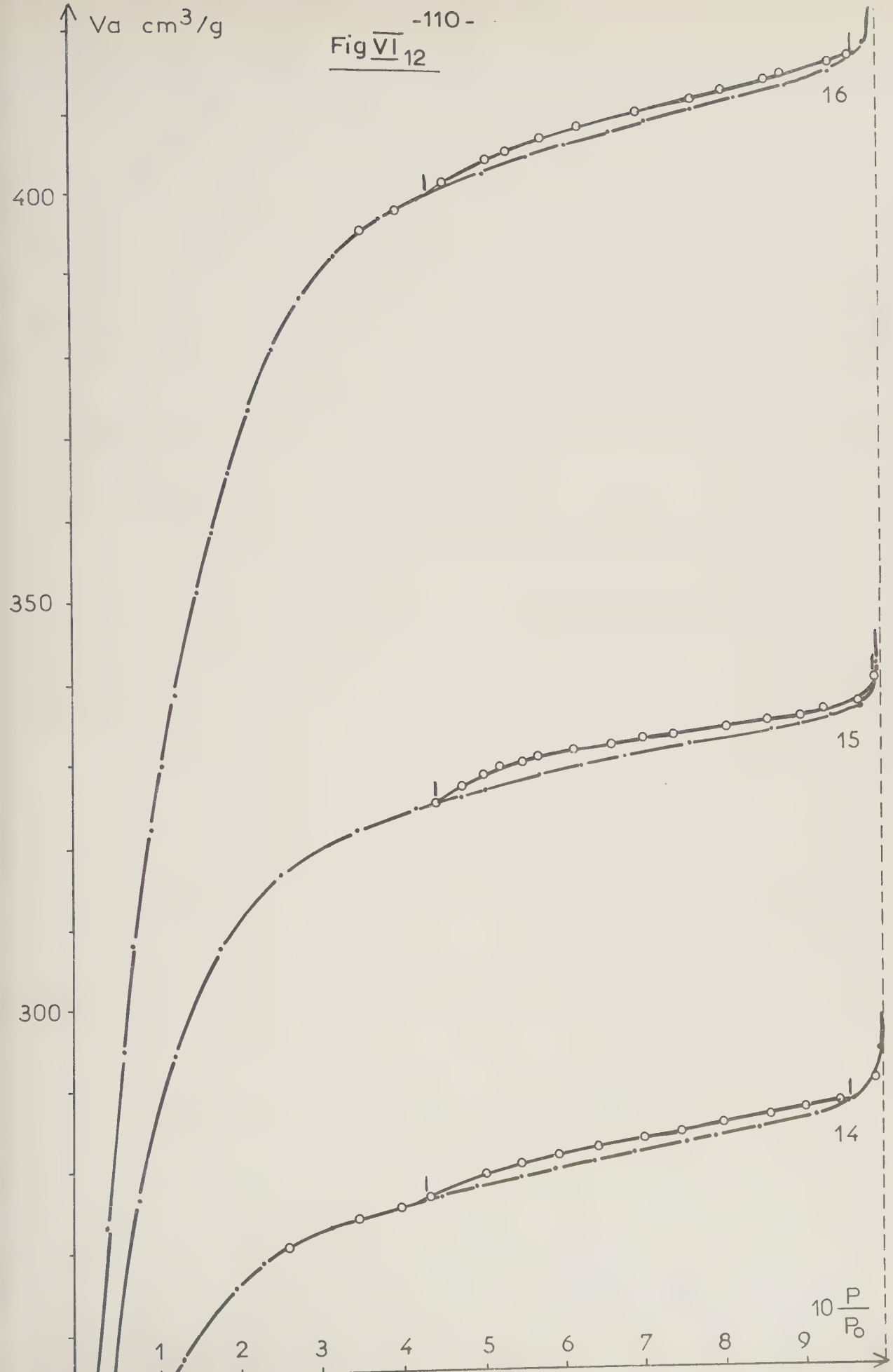


Fig VI 12



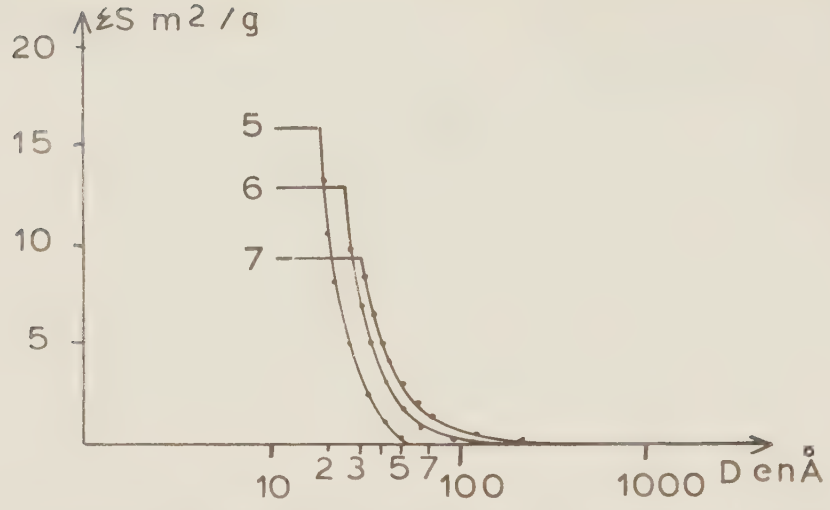


Fig VI 13a : REPARTITION DE PORES DES ECHANTILLONS 5, 6 et 7

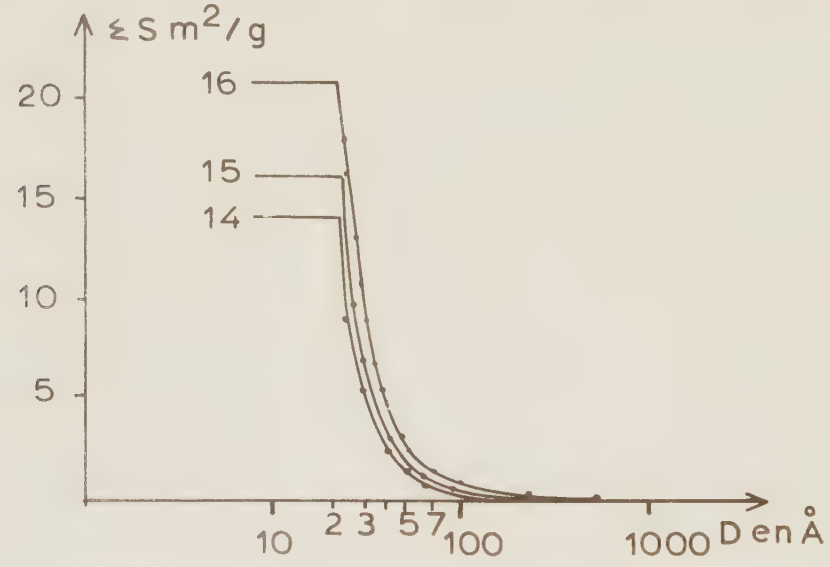


Fig VI 13b : REPARTITION DE PORES DES ECHANTILLONS 14, 15 et 16

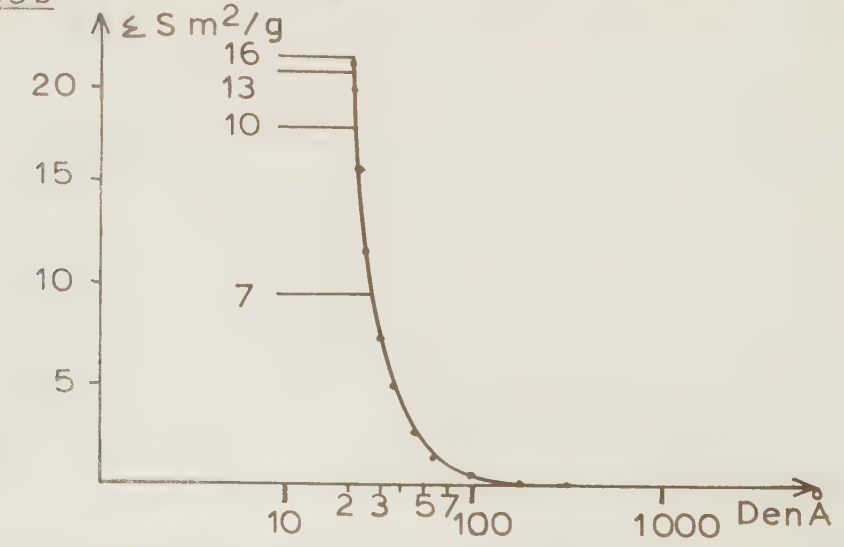


Fig VI 13c : REPARTITION DE PORES DES ECHANTILLONS 7, 10, 13 et 16

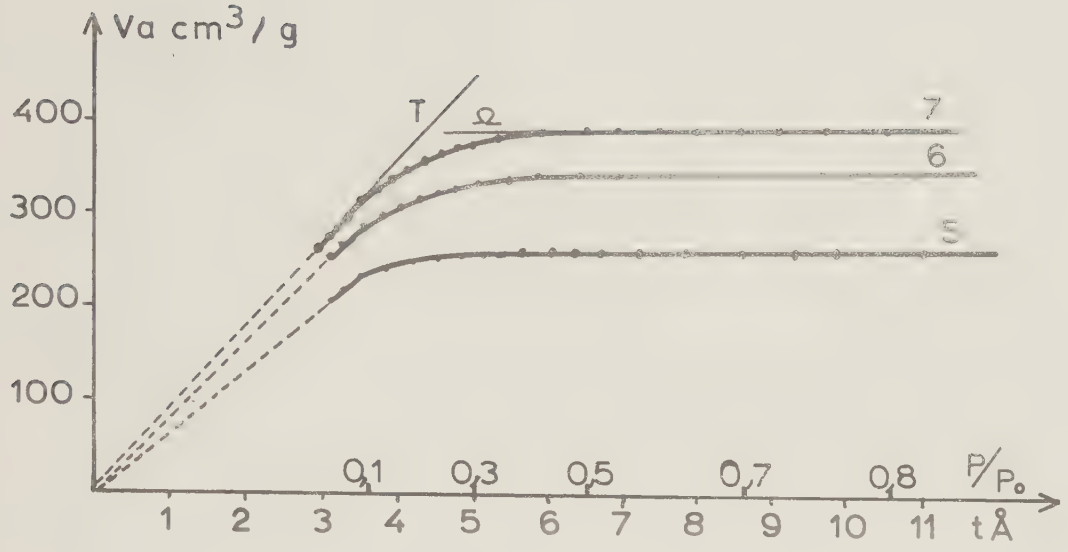


Fig VI 14a : COURBE -t- DES ECHANTILLONS 5, 6 et 7

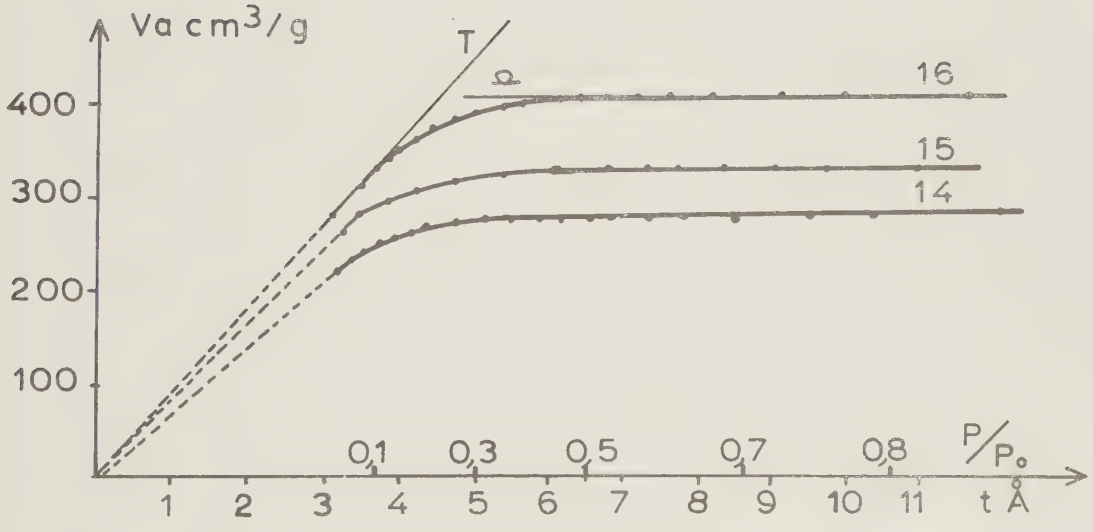


Fig VI 14b : COURBE -t- DES ECHANTILLONS 14, 15 et 16

$$S_\omega = 15,47 \cdot \omega$$

représente la surface des pores de diamètre supérieur à 20 Å plus la surface externe.

La différence $S_n = S_t - S_\omega$ représente donc la surface des micropores.

En général, la surface seule ne suffit pas pour caractériser une catégorie de pores, il faut connaître en plus le volume occupé par cette catégorie de pores.

Si nous appelons V_p la quantité d'azote liquide adsorbée sous une pression relative de 0,999 et V_{cum} le volume cumulatif des pores de transition calculé par la méthode de INNES, le volume des micropores est donné par :

$$V_n = V_p - V_{cum}$$

Ce volume doit être égal au volume V_ω obtenu à partir de la tangente Ω à la courbe - t.

Le tableau VI_1 rassemble les résultats concernant les échantillons 5 à 16.

Dans chaque série, on observe que l'activation entraîne une augmentation de la surface et du volume des différentes catégories de pores, tandis qu'une oxydation préalable a pour principal effet d'accroître le volume des pores de transition. Par exemple, ce volume passe de 0,024 cm^3/g pour l'échantillon 7 à 0,042 cm^3/g pour l'échantillon 16 ; c'est-à-dire qu'il a sensiblement doublé.

Ces résultats complètent et confirment ceux déjà trouvés avec l'anhydride carbonique ; on distingue mieux maintenant l'influence de l'oxygène chimisorbé du produit avant activation ; plus cette teneur est élevée, plus l'activation va favoriser la création du réseau des pores de transition. Il est donc vraisemblable qu'à partir d'une certaine teneur en oxygène et d'un certain taux d'usure, le réseau des pores de transition va se développer au détriment des micropores provoquant ainsi une chute de la surface spécifique (99).

TABLEAU VI$_1$

N° Echant.	Taux d'usure	S_{BET} m^2/g	S_t m^2/g	S_ω m^2/g	$S_n = S_t - S_\omega$ surface micropores	S_{cum} m^2/g	V_{cum} cm^3/g	$V_n = V_p - V_{cum}$ cm^3/g Volume micropores	V_ω cm^3/g Volume microp.
5	50 %	950	1018	14	1004	15	0,020	0,390	0,385
6	60 %	1168	1230	22	1208	13	0,025	0,524	0,517
7	70 %	1318	1315	26	1289	9	0,024	0,603	0,598
8	50 %	1093	1055	18	1037	10	0,021	0,442	0,436
9	60 %	1151	1194	20	1174	14	0,030	0,510	0,507
10	70 %	1327	1340	22	1318	18	0,037	0,605	0,604
11	50 %	1011	1066	18	1048	11	0,023	0,424	0,420
12	60 %	1188	1222	20	1202	15	0,030	0,511	0,510
13	70 %	1301	1324	30	1294	20	0,039	0,611	0,613
14	50 %	1015	1067	17	1050	14	0,025	0,431	0,427
15	60 %	1184	1231	25	1206	16	0,030	0,504	0,503
16	70 %	1370	1361	28	1333	21	0,042	0,614	0,619

2.2) Etude des micropores à l'aide de la méthode de DUBININ

Il est intéressant de comparer les résultats obtenus, à l'aide de l'équation de DUBININ, avec l'azote et l'anhydride carbonique, dans le cas où les micropores ont été élargis par activation.

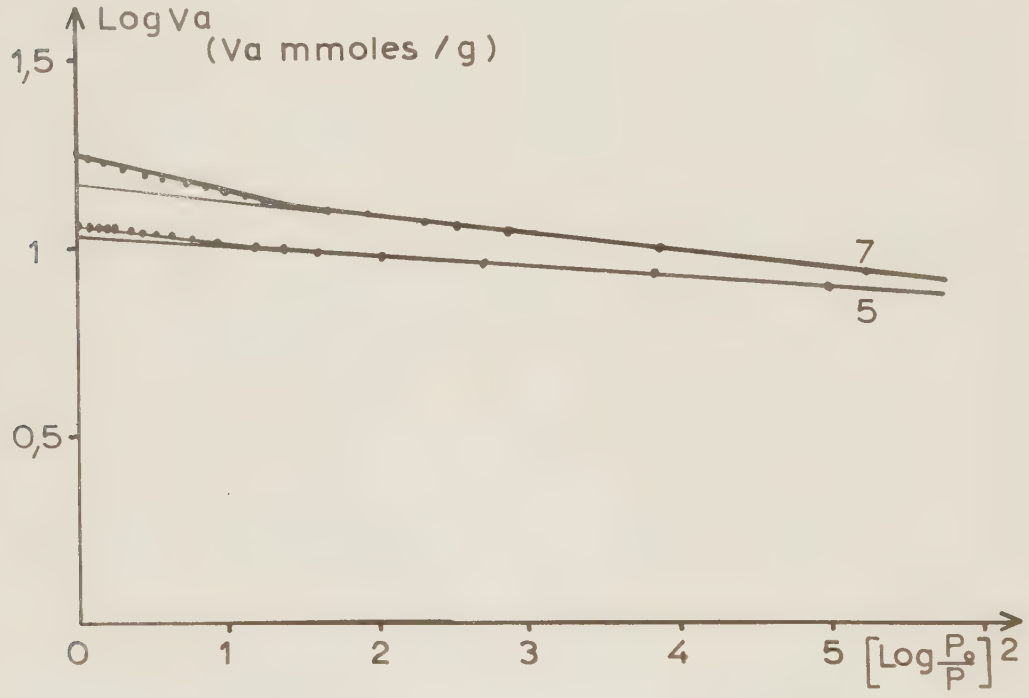


Fig VI$_{15}$: ADSORPTION DE N_2 PAR LES ECHANTILLONS 5 et 7

La figure VI$_{15}$ donne l'allure des courbes obtenues par cette méthode avec l'azote à 78° K ; les limites de l'appareillage utilisé nous ont permis de travailler dans un domaine où $(\text{Log}_{10}\frac{P_o}{P})^2$ varie entre 0 et 6.

Dans ces conditions, il est probable que les valeurs de V_o et D sont des valeurs par excès. Compte tenu de cette remarque, les résultats trouvés à l'azote (Tableau VI$_2$) et à l'anhydride carbonique avec les charbons actifs sont très comparables.

TABLEAU VI_2

N° Echantillon	Surface S_t (N_2) m^2/g	Surface Dubinin (N_2) m^2/g	Volume des micropores (N_2) Dubinin cm^3/g	D 10^2 (N_2)	Surface BET (CO_2) m^2/g	Surface Dubinin (CO_2) m^2/g	Volume des micropores (CO_2) Dubinin cm^3/g	D 10^2 (CO_2)	Etude de la surface par diffusion des rayons X aux petits angles		
									Surface des micropores D < 50 Å m^2/g	Surface des pores D > 50 Å m^2/g	Volume des micropores D < 50 Å cm^3/g
1	3,6				198	224	0,081	7,4	300 à 400 pour D<7 Å	0,8 pour des hétérogénéités de 1500 à 3000 Å	
2	1,3										
3	0,6										
4	0,6				202	224	0,081	9,3	300 à 400 Å pour D<7 Å	"	
1"	0,6				285	330	0,120	4,6	450 pour 7 Å<D<35 Å	2 pour des pores de l'ordre de 250 Å	
2"	0,6				222	269	0,097	5,5			
4"	0,6				285	330	0,120	6,4	"	"	
5	1018	1074	0,380	3,2	900	977	0,353	11	900 pour 7 Å<D<50 Å max D=20 Å	3 pour 50Å<D<500 Å	0,210
6	1230	1328	0,470	4,6	-	-	-				-
7	1315	1483	0,525	5,2	1162	1024	0,370	13	"	"	0,210
14	1067	1150	0,407	4	1036	977	0,353	11	900 pour 7 Å<D<50 Å max D=20 Å	3 pour 50 Å<D<500 Å	0,210
15	1231	1384	0,490	5,2	-	-	-	-			-
16	1361	1560	0,552	5,6	1265	1024	0,370	12,5	"		0,210

IV D) Discussion des résultats

Le tableau VI_2 rassemble les principales valeurs que l'on peut calculer à partir de nos résultats expérimentaux, étant entendu que dans le cas des charbons non activés la surface accessible mesurée par adsorption d'anhydride carbonique est perturbée par des phénomènes parasites de condensation et que l'on obtient donc certainement des valeurs par excès.

Compte tenu de cette remarque, les valeurs numériques viennent appuyer les conclusions précédentes, en particulier le coefficient D pour les produits oxydés et carbonisés (séries : 1, 2, 3, 4 et 1", 2", 3", 4") croît régulièrement avec la teneur en oxygène chimisorbé ; tandis que pour les charbons actifs (séries 5, 6, 7 et 14, 15, 16) ce coefficient est indépendant de la teneur initiale en oxygène et ne croît qu'avec le taux d'usure.

Il est intéressant d'autre part de noter que l'activation a eu pour conséquence :

1°) de faire tripler le volume des micropores qui passe d'environ 0,1 cm^3 par gramme dans le cas de charbons carbonisés, à environ 0,35 cm^3 par gramme pour les charbons activés.

2°) de provoquer une nette ouverture de la microporosité (le coefficient D ayant pratiquement doublé entre la carbonisation et l'activation).

Nous avons cherché à confirmer ces résultats à l'aide de la diffusion des rayons X aux petits angles. Cette étude a été faite par DONATI (88), les résultats reportés dans le tableau VI_2, montrent que pour les échantillons non activés 1, 2, 3 et 4, la surface mesurée par adsorption d'anhydride carbonique (224 m^2/g) provient de micropores dont les diamètres sont voisins de 7 Å (300 à 400 m^2/g détectés par rayons X) ; tandis que la surface mesurée à l'azote (de l'ordre du m^2/g) est comparable à la surface provenant d'hétérogénéités superficielles (0,8 m^2/g) et dont les dimensions sont comprises entre 1 500 et 3 000 Å. Dans le cas des charbons actifs, les surfaces mesurées à l'azote et à l'anhydride carbonique, sont comparables et correspondent au réseau des micropores détectés par diffusion des rayons X et dont les dimensions varient entre 7 et 50 Å.

V) EVOLUTION DE LA DENSITE A L'HELIUM EN FONCTION DE LA TEXTURE DES CHARBONS ET CHARBONS ACTIFS

La densité à l'hélium d'une substance poreuse est intimement liée à sa texture ; l'étude précédente a mis en évidence la présence d'un réseau de micropores très étroits au sein du charbon initial. Ce réseau est si fin qu'il est possible que l'atome d'hélium rencontre des difficultés à diffuser à l'intérieur de tous les pores (100). Si on soumet ce charbon à un traitement susceptible de provoquer une ouverture de cette microporosité, on doit donc s'attendre à une augmentation de la densité à l'hélium. (Il ne faut cependant pas perdre de vue que toutes ces mesures sont entachées d'erreur du fait de l'adsorption de l'hélium).

Le tableau VI_3 confirme cette hypothèse. Les densités ont été mesurées à 20° C sous 500 mm de mercure.

TABLEAU VI_3

n° Echantillon	Densité à l'hélium
1	1,30
2	1,44
3	1,52
4	1,53
1"	2,13
4"	2,25
5	1,90
7	1,90

Pour les échantillons oxydés (série 1, 2, 3 et 4) nous assistons à un accroissement très lent de la densité à l'hélium. Ce résultat était prévisible, si on se réfère aux conclusions antérieures où nous avions montré que cette attaque oxydante était très modérée ; par contre

pour les produits carbonisés où l'accessibilité des micropores a été facilitée, nous assistons à une nette augmentation de la densité. Dans le cas des charbons actifs (échantillons 5 et 7), la densité décroit. Cette anomalie peut s'expliquer par le fait, que nos échantillons ne sont pas constitués par du carbone pur, d'où un enrichissement en cendres après activation (matières incombustibles et souvent moins denses que le carbone).

VI) CONCLUSION

Nous avons suivi, étape par étape, les différents stades de l'évolution de la texture d'un charbon minéral au cours de l'oxydation, de la carbonisation et de l'activation.

Les échantillons de charbon non activés sont surtout caractérisés par la présence d'un réseau de pores très fins qui est inaccessible aux molécules d'azote à basse température (78° K) mais qui peut être révélé à température supérieure par adsorption d'anhydride carbonique (195° K), cette adsorption étant perturbée par des phénomènes parasites de condensation qui apparaissent dès les plus faibles pressions et qui disparaissent si le diamètre des micropores augmente. Nous avons vérifié par ailleurs (101) que des substances carbonées, autre que les charbons minéraux, donnent des phénomènes de condensation analogues ; en particulier certains noirs de carbone (Vulcan 6, Sterling MT) qui possèdent en surface des irrégularités de faibles diamètres, permettent d'aboutir aux mêmes conclusions.

Dans le cas des charbons actifs où le réseau des micropores a été notablement agrandi par gazéification, le phénomène d'inaccessibilité lié à la température a disparu et il est alors possible d'étudier l'ensemble de la porosité par adsorption d'azote (à 78° K).

Les résultats obtenus à la fois par l'adsorption d'azote et d'anhydride carbonique montrent que le réseau des micropores est indépendant de la teneur en oxygène chimisorbé par le charbon avant activation ; mais que par contre l'oxygène chimisorbé joue un rôle très important en favorisant un accroissement des pores de transition.

Ces conclusions sont confirmées par une étude de diffusion des rayons X aux petits angles, et par l'évolution de la densité à l'hélium.

III° PARTIE

CONCLUSION

CONCLUSION

En terminant ce travail, nous pensons avoir précisé un certain nombre de faits, jusqu'ici mal connus, et qui interviennent lors de la fabrication des charbons actifs.

Nous espérons avoir ainsi apporté une contribution, aux connaissances qui s'accumulent peu à peu dans ce domaine en montrant en particulier que la texture finale d'un charbon actif dépend non seulement des paramètres déjà connus tels que le taux d'usure et la température d'activation (102), (103), mais qu'elle dépend aussi de la teneur en oxygène chimisorbé du produit initial.

A la suite de difficultés rencontrées lors de la détermination des densités vraies de nos échantillons, nous avons été amenés à nous préoccuper de l'adsorption de l'hélium sur les substances solides. Cette étude nous a permis de mettre au point une nouvelle méthode de détermination des isothermes d'adsorption qui permet :

1°) De tracer l'isotherme d'adsorption même quand les quantités totales de gaz adsorbées sont très faibles.

2°) D'évaluer la porosité de la substance étudiée.

Cette nouvelle méthode qui semble d'application générale constitue un nouvel outil de travail susceptible de fournir des informations, dans les cas, où les méthodes classiques s'avèrent inéfficaces.

APPENDICE

Le but de cet appendice est de décrire les principales difficultés technologiques que nous avons été amenés à résoudre. Nous donnerons aussi à titre d'exemple, un calcul de répartition de pores effectué à l'aide d'un ordinateur.

I) NIVEAU CONSTANT D'AZOTE LIQUIDE

Afin de pouvoir effectuer des mesures correctes d'adsorption d'azote à - 195° C, il est indispensable de disposer d'un bain d'azote liquide dont le niveau demeure constant durant toute la durée de l'expérience. Nous y sommes parvenus grâce à l'appareil schématisé sur la figure AP_1, et dont le principe de fonctionnement qui nous a été indiqué par le Professeur BASTICK est le suivant :

On place à l'intérieur du vase Dewar de mesure, juste au-dessus du niveau d'azote liquide que l'on désire maintenir constant, une petite ampoule (A) renfermant de l'azote sous pression (environ 20 cm Hg) et qui est en relation directe avec une soupape à mercure (F). On dispose d'autre part d'une réserve (R) d'azote liquide de 10 litres de laquelle partent :

1°) un siphon allant au bain de mesure

2°) un tuyau de mise à l'atmosphère et qui est relié à la soupape à mercure (F).

La pression dans l'ampoule A étant suffisante, la soupape à mercure (F) se trouve en position fermée ; dans ces conditions l'azote contenu dans la réserve (R) ne pouvant s'évaporer il y a transfert dans le bain de mesure. Dès que le niveau de l'azote liquide affleure l'ampoule (A) la pression qui y règne diminue, et la soupape (F) s'ouvre ; c'est-à-dire que la réserve (R) est mise en communication avec l'atmosphère, ce qui arrête le transfert d'azote liquide. Cet appareil permet d'obtenir un niveau constant à $\pm$ 1 mm près.

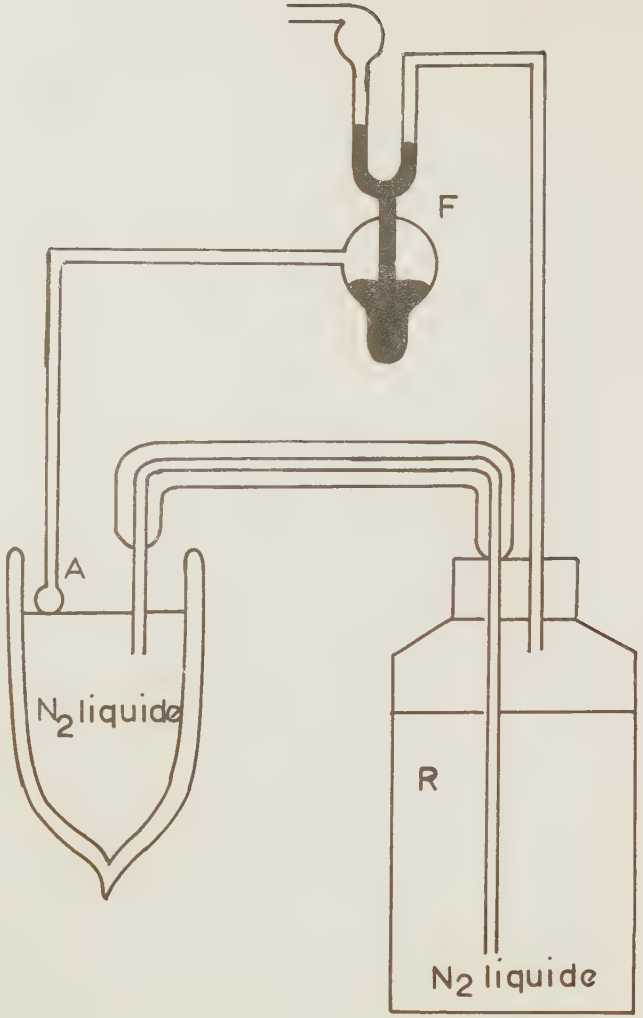


Fig AP_1 : NIVEAU CONSTANT D'AZOTE LIQUIDE

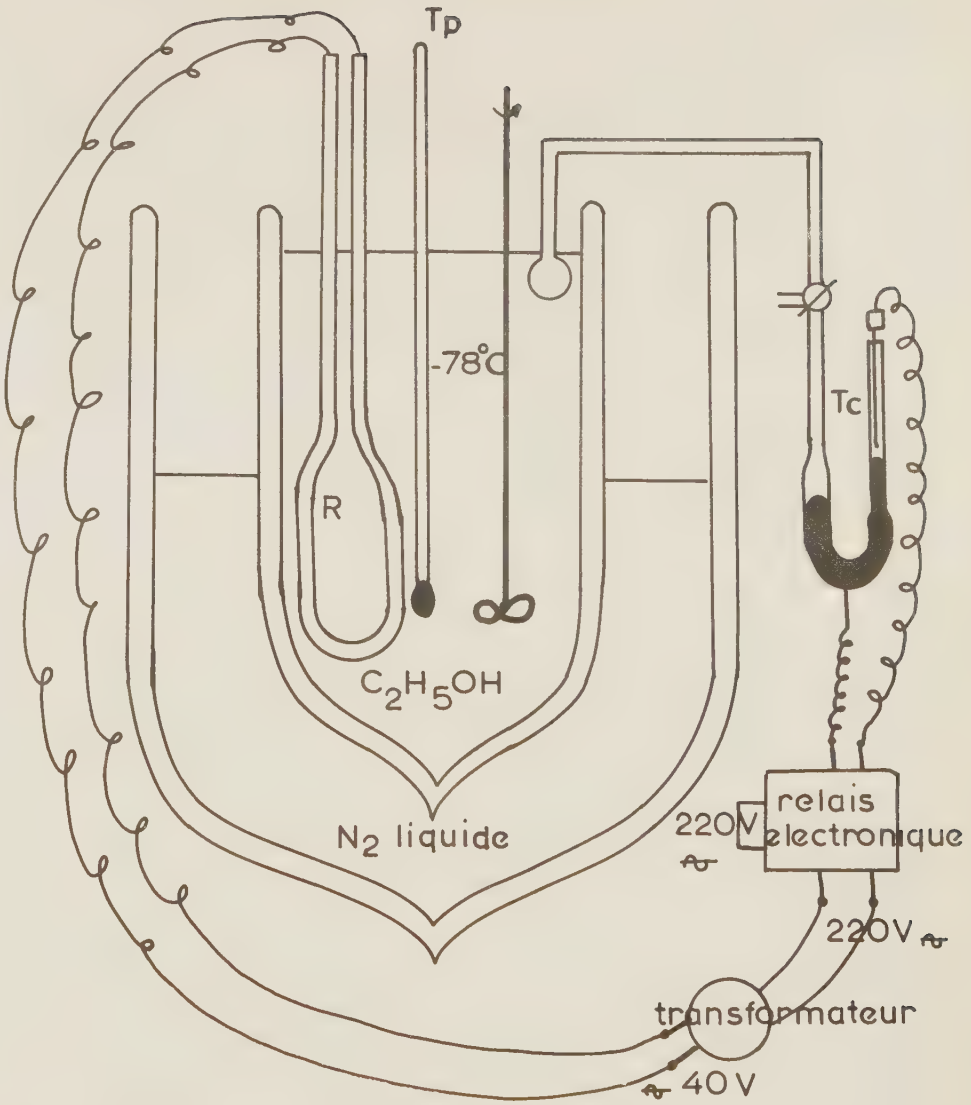


Fig AP_2 : BAIN A -78°C POUR ADSORPTION DE CO_2

II) BAIN DE MESURE A - 78° C POUR ADSORPTION D'ANHYDRIDE CARBONIQUE

L'appareil utilisé est schématisé sur la figure AP_2. Le principe est fort simple :

Le bain de mesure est constitué par un liquide à bas point de congélation (de l'éthanol dans notre cas) qui est refroidi par l'intermédiaire d'azote liquide. La température de - 78° C est obtenue en apportant des calories grâce à une résistance électrique.

L'appareil est constitué par :

a) un vase Dewar externe contenant de l'azote liquide (dont le niveau est maintenu constant à l'aide de l'appareil précédemment décrit) et un vase Dewar interne dont les parois ont été désargentées et qui renferment de l'hélium, sous pression réduite afin de faciliter les échanges thermiques.

b) dans le vase Dewar interne, se trouvent le liquide à réfrigérer (CH_2H_5OH), une agitation, un thermomètre au pentane (pour déterminer la température du bain), une résistance chauffante reliée à un relai électronique et dont la commande est assurée par un thermomètre à contact.

Ce thermomètre à contact d'un type particulier est constitué par un thermomètre à contact ordinaire dont la partie inférieure est reliée à une ampoule trempant dans la solution à réfrigérer, et dans laquelle règne une pression P d'azote. Dans ces conditions, on peut régler le thermomètre à contact pour que la résistance chauffe dès que la température est inférieure à - 78° C. (Précision obtenue avec cet appareil ± 1° C).

III) MICROSCOPIE ELECTRONIQUE : TECHNIQUE EMPLOYEE POUR L'OBTENTION DE COUPES ULTRA - MINCES

A) Enrobage

Les échantillons sont enrobés dans une résine présentant de bonnes qualités d'adhésion et de dureté. Des essais ont été faits par

polymérisation de mélanges de méthacrylates de méthyle et de butyle, en présence de peroxyde de benzoyle. Les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant l'Araldite "DCY 230" avec le durcisseur "HY 951" de PROCHAL.

Le charbon est incorporé à l'araldite rendue liquide par chauffage, puis refroidie après addition de durcisseur à raison de 1 cm^3 pour 9 grammes d'araldite, le mélange est introduit dans des capsules de gélatine et mis à l'étuve à 50° C pendant 5 heures environ. Le bloc ainsi formé, débarrassé de la gélatine, est taillé au moyen d'une lame de rasoir de façon à obtenir un tronc de pyramide limité par un trapèze isocèle.

B) Coupe

L'appareil utilisé est un Porter-Blum MT_1 à commande manuelle et à couteau de diamant.

Le bloc est fixé à un bras mobile qui passe de haut en bas devant le couteau de diamant de façon à effectuer une coupe sur une grande face de la pyramide. Les coupes sont recueillies à la surface d'un mélange eau-acétone, leur épaisseur de l'ordre de 500 Å peut être évaluée par l'observation des couleurs d'interférences.

La qualité des coupes obtenues dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont : l'enrobage - la position du bloc par rapport au couteau - la forme de la pyramide - la vitesse et le rythme de passage du bras mobile devant le couteau - les vibrations du support.

IV) EXEMPLE DE CALCUL DE REPARTITION DE PORES

Nous avons vu au chapitre VI comment à partir de la formule

$$V_P^{D_n} = R_n \Delta V_{n+1}^n - R_n \Delta t_n \sum_{n=1}^{n=n} S_{n-1} = \frac{1}{2} S_n D_n$$

on peut exploiter l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote à -195° C pour obtenir le spectre des pores de transition d'un corps poreux.

Les différentes valeurs de D_n R_n etΔ t_n, ont été calculées par J.H. DE BOER et coll. pour chaque valeur de la pression relative P_n/P_o, et sont reportées sur le tableau de la figure AP_3. La connaissance de ces valeurs permet de caractériser chaque catégorie de pores par leur surface, leur volume, leur surface cumulative et leur volume cumulatif.

Etant donné que le nombre n est généralement assez élevé toutes ces opérations ont été effectuées à l'aide d'un ordinateur. La figure AP_4 montre les résultats ainsi obtenus avec l'échantillon de charbon actif n° 13.

TABLEAU AP_3

P_n/P_o	D_n en Å	R_n	Δt_n en Å	P_n/p_o	D_n en Å	R_n	Δt_n en Å
1,000				0,760	54,0	1,523	0,42
0,995	1931	1,013	0,9	0,740	50,1	1,552	0,38
0,990	989	1,044	0,9	0,720	46,8	1,581	0,36
0,985	674	1,063	0,8	0,700	43,9	1,609	0,34
0,980	516	1,085	0,8	0,680	41,2	1,638	0,31
0,975	420	1,104	0,9	0,660	38,9	1,664	0,26
0,970	356	1,123	0,8	0,640	36,9	1,695	0,23
0,965	308	1,141	0,7	0,620	35,1	1,728	0,21
0,960	274	1,159	0,6	0,600	33,4	1,760	0,20
0,955	245	1,175	0,6	0,580	31,8	1,790	0,19
0,950	223	1,189	0,6	0,560	30,4	1,817	0,18
0,945	204	1,205	0,5	0,540	29,1	1,844	0,17
0,940	189	1,218	0,5	0,520	27,9	1,877	0,16
0,935	176	1,230	0,5	0,500	26,7	1,903	0,16
0,930	164	1,245	0,4	0,480	25,7	1,938	0,16
0,925	155	1,256	0,4	0,460	24,7	1,963	0,16
0,920	146	1,271	0,3	0,440	23,6	1,990	0,16
0,915	138	1,281	0,3	0,420	22,7	2,021	0,16
0,910	132	1,291	0,3	0,400	21,8	2,050	0,15
0,905	126	1,306	0,3	0,380	21,1	2,071	0,15
0,900	120	1,321	0,16	0,360	20,2	2,106	0,15
0,880	102	1,332	1,12	0,340	19,4	2,138	0,14
0,860	88,8	1,366	1,07	0,320	18,7	2,179	0,13
0,840	78,4	1,400	0,86	0,300	18,0	2,210	0,13
0,820	70,3	1,430	0,72	0,280	17,3	2,245	0,13
0,800	63,8	1,461	0,60	0,260	16,6	2,284	0,13
0,780	58,5	1,493	0,50	0,240	15,9	2,309	0,13

N	D	VN CM3	ZN CM3	SIGMA ZN	SN M2	SIGMA SN
1	1931,0	0,00	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
2	989,0	0,00	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
3	674,0	0,00	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
4	516,0	0,25	0,0004	0,0004	0,0143	0,0143
5	420,0	0,25	0,0004	0,0008	0,0183	0,0326
6	356,0	0,10	0,0001	0,0010	0,0088	0,0414
7	308,0	0,10	0,0001	0,0011	0,0104	0,0518
8	274,0	0,10	0,0001	0,0013	0,0121	0,0639
9	245,0	0,10	0,0001	0,0015	0,0137	0,0776
10	223,0	0,10	0,0001	0,0017	0,0152	0,0928
11	204,0	0,10	0,0001	0,0019	0,0169	0,1097
12	189,0	0,10	0,0001	0,0020	0,0184	0,1281
13	176,0	0,10	0,0001	0,0022	0,0199	0,1480
14	164,0	0,10	0,0001	0,0024	0,0217	0,1697
15	155,0	0,10	0,0001	0,0026	0,0232	0,1929
16	146,0	0,10	0,0001	0,0028	0,0252	0,2181
17	138,0	0,10	0,0001	0,0030	0,0265	0,2446
18	132,0	0,10	0,0001	0,0032	0,0281	0,2727
19	126,0	0,10	0,0001	0,0033	0,0296	0,3023
20	120,0	0,10	0,0001	0,0035	0,0321	0,3344
21	102,0	0,50	0,0009	0,0045	0,1766	0,5110
22	88,8	0,50	0,0009	0,0055	0,2065	0,7175
23	78,4	0,75	0,0015	0,0070	0,3692	1,0867
24	70,3	0,50	0,0009	0,0080	0,2676	1,3543
25	63,8	0,50	0,0010	0,0091	0,3018	1,6561
26	58,5	0,50	0,0010	0,0101	0,3380	1,9941
27	54,0	0,55	0,0011	0,0113	0,4157	2,4098
28	50,1	0,50	0,0010	0,0123	0,4062	2,8160
29	46,8	0,70	0,0015	0,0139	0,6399	3,4559
30	43,9	0,70	0,0015	0,0154	0,6857	4,1416
31	41,2	0,50	0,0010	0,0165	0,4984	4,6400
32	38,9	0,50	0,0010	0,0176	0,5418	5,1818
33	36,9	0,60	0,0013	0,0189	0,7236	5,9054
34	35,1	0,70	0,0016	0,0206	0,9230	6,8284
35	33,4	0,50	0,0011	0,0217	0,6574	7,4858
36	31,8	0,75	0,0018	0,0235	1,1213	8,6071
37	30,4	0,55	0,0012	0,0248	0,8131	9,4202
38	29,1	0,70	0,0017	0,0265	1,1419	10,5621
39	27,9	0,80	0,0020	0,0285	1,4075	11,9696
40	26,7	0,90	0,0022	0,0308	1,6679	13,6375
41	25,7	1,00	0,0025	0,0334	1,9658	15,6033
42	24,7	1,30	0,0034	0,0368	2,7442	18,3475
43	23,6	1,00	0,0024	0,0393	2,0614	20,4089

Fig AP_4 : DISTRIBUTION DE PORES DE L'ECHANTILLON 13

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1 - J.W. HASSLER
Activated Carbon
Chemical publishing company Inc. New-York, 1963

2 - R.B. ANDERSON et P.H. EMMET
J. Phys. coll. Chem., (1947) 51 1308-1329

3 - P. DEMOLON - J. FRANCAIS et C. GEORGIADIS
C.A., (1962) 57 10 122 i

4 - A. SMITH
Proc. Roy. Soc., (1863) A 12 424

5 - T.F.E. RHEAD et R.V. WHEELER
J. Chem. Soc., (1913) 103 461

6 - O. ASCHAN
Chem. Ztg, (1909) 33 561

7 - F.E. BARTELL et E.J. MILLER
J. Am. Chem. Soc., (1922) 44 1866
(1923) 45 1106

8 - E.J. MILLER
J. Am. Chem. Soc., (1924) 46 1150
(1925) 47 1270

9 - E.J. MILLER
J. Phys. Chem., (1926) 30 1031
(1926) 30 1162
(1927) 31 1197

10 - R. BURSTEIN et A. FRUMKIN
Z. Physik. Chem. (Leipzig), (1929) A 141 219

11 - A. FRUMKIN
Kolloïd Z., (1930) 51 123

12 - G.S. de KADT
Thesis Utrecht, (1929)

- H.R. KRUYT et G.S. de KADT
Koll. Beihefte, (1931) 32 249

- H.R. KRUYT et G.S. de KADT
Koll. Z., (1929) 47 44

13 - I.M. KOLTHOFF
J. Am. Chem. Soc., (1932) 54 4473

14 - A. KING
J. Chem. Soc., (1937) 1489

15 - V.A. GARTEN et D.E. WEISS
a) Aust. J. Chem., (1957) 10 309
b) Rev. Pure Appl. Chem., (1957) 7 69

16 - E. KUCHINSKI - R. BURSTEIN - A. FRUMKIN
Acta Physicochim URSS, (1940) 12 795
Zh. Fiz. Khim., (1940) 14 441

17 - A. FRUMKIN - E.A. PONOMARENKO - R. BURSTEIN
Dokl. Akad. Nauk. SSSR, (1963) 149 1123

18 - N. SHILOV
Kolloïd Z., (1930) 52 107

19 - B. STEENBERG
"Adsorption and Exchange of Ions on Activated Charcoal"
Ph. D. Thesis Stockholm University Sweden, Almquist et Wiksells Uppsala Sweden, (1944)

20 - D.N. STRASHESSKO - I.A. TARKOWSKAYA et L.L. TSHERWYATZOVA
Zh. Neorgan - Kim., (1958) 3 109
Chem. Zentr., (1960) 131 13 285

21 - R. BURSTEIN et A. FRUMKIN
Dokl. Akad. Nauk. SSSR, (1941) 32 327

22 - D. RIVIN
Proc. 5th conf. Carbon, (1961) Vol. II 199
Pergamon Press Oxford England, (1963)

23 - E.J. MILLER
J. Phys. Chem., (1932) 36 2967

24 - J.B. DONNET - G. HENRICH
Bull. Soc. Chim. France, (1960) 1609

- J.B. DONNET - G. HENRICH
Compt. Rend. Acad. Sci., (1958) 246 3230

- J.B. DONNET - G. HENRICH et G. RIESS
Rev. Gén. Caoutchouc, (1961) 38 1803

- J.B. DONNET - G. HENRICH et G. RIESS
Rev. Gén. Caoutchouc, (1962) 39 583

25 - H.P. BOEHM
Advances in catalysis, (1966) 16 179 264

26 - E. DIEHL
Diplom. Arbeit Technische Hochschule Darmstadt Germany, (1960)

27 - D.S. VILLARS
J. Am. Chem. Soc., (1947) 69 214

28 - U. HOFMANN et G. OHLERICH
Angew. Chem., (1950) 62 16

29 - B.R. PURI - G. SINGH - L.R. SHARMA
J. Ind. Chem. Soc., (1957) 34 357

30 - M.L. STUDEBAKER
Proc. 5th Conf. Carbon, (1961) Vol. II 189
Pergamon Press Oxford England, (1963)

3' - H.P. BOEHM - E. DIEHL - W. HECK et R. SAPPOK
Angew. Chem., (1964) 76 742
Angew. Chem. Inter. ed., (1964) 3 669

32 - M.L. STUDEBAKER - E.W.D. HUFFMAN - A.C. WOLFE et L.G. NABORS
Ind. Eng. Chem., (1956) 48 162

33 - E. MÜLLER et W. RUNDEL
Angew. Chem., (1958) 70 105

34 - H. BILTZ et H. PAETZOLD
Ber. Deut. Chem. Ges., (1922) 55 1066

35 - V.A. GARTEN - D.E. WEISS et J.B. WILLIS
Australian J. Chem., (1957) 10 295

36 - E.G. SPENCER et G.F. WRIGHT
J. Am. Chem. Soc., (1941) 63 2017

37 - J.B. DONNET et P. MARGNIER
C.R., (1954) 239 1038
C.R., (1956) 242 771

- J.B. DONNET - F. HUEBER - Cl. REITZER - J. ODDOUX et G. RIESS
Bull. Soc. Chim., (1962) 1727

38 - H.P. BOEHM - E. DIEHL et W. HECK
Rev. Gén. Caout., (1964) 41 461

39 - D. RIVIN
Proc. 4th Rubber Technol. Conf. London, (1962) p1
Inst. of the Rubber Ind. London, (1963)

40 - G. SCHROETER
Ber. Deut. Chem. Ges., (1909) 42 3356

41 - CRAM et HAMMOND
Chimie Organique Les presses de l'Université
Laval Québec, (1963)

42 - E. DIEHL
Ph. D. Thèse Technische Hochschule Darmstadt
Germany, (1964)

43 - H. ZAHN et A.Z. WURZ
Anal. Chem., (1961) 134 183

44 - J.V. HALLUM et H.V. DRUSHEL
J. Phys. Chem., (1958) 62 110

45 - V.A. GARTEN et D.E. WEISS
Austr. J. Chem., (1955) 8 68

46 - A. VOET et A.C. TETER
Am. Ink. Maker, (1960) 38 44

47 - H.M. COLE et E.M. DANNENBERG
Rubber Age, (1957) 81 96

48 - W.R. SMITH et W.D. SCHAEFFER
Proc. Second Rubber Technol. Conf. London, (1948) 403

49 - R.H. SAVAGE et G. BROWN
J. Am. Chem. Soc., (1948) 70 2362

50 - Y.A. ZARIF'YANTS - V.F. KISELEV et G.G. FEDOROV
Zh. Fiz. Khim., (1961) 8 1885

51 - G.G. FEDOROV - Y.A. ZARIF'YANTS et V.F. KISELEV
Zh. Fiz. Khim., (1963) 37 2344

52 - Y.A. ZARIF'YANTS - V.F. KISELEV et G.G. FEDOROV
Dokl. Akad. Nauk. SSSR, (1962) 144 151

53 - R.E. TEST et R.S. HANSEN
Report based on MS thesis of R.E. Test of Iowa
State University Annes Iowa, (1961)

54 - M.M. DUBININ
Chemistry and Physics of Carbon 2 51 118. Edited by PL Walker Marcel Dekker Inc. New-York, (1966)

55 - S. PREGERMAIN - C. GUILLEMOT
Com. 4° Conf. Microsc. Electr. Berlin, (1958)

56 - J.T. Mac CARTNEY
Economic Geology, (1949) 44 617

57 - B. ALPERN et S. PREGERMAIN
Bull. Microsc. app., (1956) 6 16

58 - A. FELTYNOWSKI et I. GLASS
Acta Physica Polon., (1956) 15 75

59 - P. KASSENBECK
Institut Textile de France
Communication personnelle

60 - J.A. JOY
Vaccum, (1953) 3 254

61 - B.C. LIPPENS - B.G. LINSEN et J.H. BOER
J. of Catalysis, (1964) 3 32 - 37

62 - B. LESPINASSE
C.R. Acad. Sc. Paris, (1968) 267 359

63 - B. LESPINASSE
A paraître au J. Chim. Phys.

64 - H.C. HOWARD et G. HULLET
J. Phys. Chem., (1924) 28 1082

65 - R.P. ROSSMAN et W.R. SMITH
Ind. Engng Chem., (1943) 35 972

66 - M. BASTICK - P. CHICHE et J. RAPPENEAU
Les carbones, (1965) II 104 Masson et Cie Editeurs Paris

67 - F.A.P. MAGGS - P.H. SCHWABE et H.J. WILLIAMS
Nature, (1960) 186 956

68 - K.A. KINI et W.O. STACY
Carbon, (1963) 1 17

69 - S. PREGERMAIN et P. CHICHE
J. Chim. Phys., (1963) 60 779

70 - J.J. KIPLING - J.N. SHERWOOD - P.H. SHOOTER - N.R. THOMPSON et R.N. YOUNG
Carbon, (1966) 4 5

71 - R. ASH - R.M. BARRER et FRS et C.G. POPE
Proc. Roy. Soc., (1963) 271 A 1

72 - M. BASTICK - J. WEBER
A paraître au Bull. Soc. Chim. France

73 - J.B. DONNET et P. COUDERC
Conférence GFEC, (1966) Touquet

74 - J.B. DONNET et P. COUDERC
Conférence GFEC, (1967) Orléans
Conférence Soc. Chim. de France, (1967) Mulhouse

75 - J.B. DONNET - P. COUDERC et E. PAPIRER
J. Chimie Phys., (1967) 64 1656

76 - Discussion sur l'adsorption de l'hélium :
GFEC, (1968) La Baule

77 - J.H. de BOER - B.G. LINSEN et T.H. OSINGA
J. of Catalysis, (1965) 4 643

78 - J.H. de BOER - B.G. LINSEN - T.H. VAN der PLAS et G.J. ZONDERVAN
J. of Catalysis, (1965) 4 649

79 - J.B. DONNET et E. PAPIRER
Bull. Soc. Chim., (1965) 1912

80 - TH. VAN der PLAS et G.J. ZONDERVAN
Communication personnelle

81 - H. MINEUR
Techniques de calcul numérique Béranger, (1952)

82 - D.D. SING
Chem. Ind., (1968) 1920

83 - P. CHICHE
Conférence GFEC, (1968) La Baule

84 - M.M. DUBININ
Ind. Carbon and Graphite Soc. Chem. Ind.
(London 1957) London (1958) 219 - 230

85 - M. BASTICK - P. CHICHE - J. RAPPENEAU
Les Carbones, (1965) II 24 160 Masson et Cie

86 - T.G. LAMOND et H. MARSH
Carbon, (1964) 1 281 292

87 - R.B. ANDERSON - L.J.E. HOFER - J. BAYER
Fuel, (1962) 41 559

88 - J.R. DONATI
Service d'Etudes et Recherches Nucléaire Thermiques et Hydrauliques EDF : Communication personnelle

89 - D.M. YOUNG et A.D. CROWELL

Physical adsorption of gases Butterworth London,(1962)

90 - B.C. LIPPENS - B.G. LINSEN et J.H. de BOER
J. of Catalysis, (1964) 3 32

91 - W.B. INNES
Anal. Chem., (1957) 29 1069

92 - J.J. STEGGERDA - DE VORMING Van AKTIEF
Aluminiumoxyde Thesis Delft, (1955) Pays-Bas

93 - S. BRUNAUER - P.H. EMMET et E. TELLER
J. Am. Soc., (1938) 60 309

94 - M. BASTICK et M. FANAL
Bull. Soc. Chim. France, (1966) 8 2460

95 - J.B. DONNET - E. PAPIRER et A. SCHUTZ
Carbon, (1967) 5 113

96 - H. MARSH - WRK WYNNE JONES
Carbon, (1964) 1 269

97 - KSW SING
Chem. and Ind., (1967) 829

98 - G.C. BYE et KSW SING
Chem. and Ind., (1967) 1139

99 - A.L. BOND et DHT SPENCER
Proc. 3rd Conf. on Carbon (Buffalo 1957) Pergamon Press, (1958) 357 - 365

100 - M. BASTICK - P. CHICHE et J. RAPPENEAU
Les Carbones, (1965) II 210 - 227 Masson et Cie

101 - J.B. DONNET - L. KOBEL et P. COUDERC
A paraître au Bull. Soc. Chim. France

102 - H. MARSH et T. SIEMIENIEWSKA
Fuel, (1967) 6 441 - 457

103 - P. CHICHE - H. MARSH et S. PREGERMAIN
Fuel, (1967) 5 341 - 350

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION 1

I° PARTIE : Préparation et propriétés chimiques des échantillons 4

Chapitre I - Préparation des échantillons 5

I) Généralité sur la fabrication des charbons actifs .....

II) Préparation proprement dite des échantillons 6

Chapitre II - Etude des fonctions de surface 11

I) Introduction 11
I A) Etude de la forme H du carbone 13
I B) Etude de la forme L du carbone 15

II) Méthode de BOEHM 22

III) Applications 24
III A) Fonctions chimiques superficielles d'un noir au tunnel : Carbolac 1 .. 25
III B) Evolution des fonctions oxygénées superficielles des charbons oxydés et activés 34
III Ba) Etude de la répartition des groupes acides et basiques des charbons oxydés et activés 38
III Bb) Conclusion 42

II° PARTIE : Propriétés physiques des échantillons 43

Chapitre III - Etude de la texture par microscopie électronique 44

I) Introduction 44

II) Etude de la porosité par microscopie électronique à transmission 44

III) Etude de la texture par microscopie électronique à balayage 46

Chapitre IV - Appareillage utilisé pour l'étude de l'adsorption des gaz 48

Pages

I) Introduction 48

II) Appareil et technique expérimentale 48

Chapitre V - Adsorption de l'hélium par les surfaces solides à température ambiante 52

I) Introduction 52

II) Relation de LESPINASSE 53
II A) Formes caractéristiques des courbes $K_{(X)}(P)$ suivant les différents types d'isothermes $n_a = G(P)$ 58

III) Résultats expérimentaux 62
III A) Adsorption de l'hélium. Mise en évidence de l'influence de la texture . 64
III B) Adsorption de l'hélium sur les substances carbonées. Influence de l'oxydation 72
III C) Cas de substances non carbonées..... 75

IV) Calcul d'une isotherme d'adsorption à partir d'une courbe $K_{(X)}(P)$ quelconque 75

V) Conclusion 80

Chapitre VI - Etude de la texture poreuse 81

I) Introduction 81

II) Techniques et lois expérimentales utilisées 83
II A) Détermination d'une isotherme d'adsorption-désorption d'azote à - 195° C .. 83
II B) Détermination d'une isotherme d'adsorption d'anhydride carbonique à - 78° C 86

III) Lois théoriques utilisées pour l'étude de la texture poreuse 86
III A) Etude de la porosité par adsorption d'azote à - 195° C 87
III B) Etude de la microporosité à l'aide de l'équation de DUBININ 95

IV) Résultats expérimentaux 96
IV A) Influence de l'oxydation à température relativement basse 96
IV B) Influence de la carbonisation 101

Pages

IV C) Evolution de la texture en fonction de l'activation 103
IV D) Discussion des résultats 117

V) Evolution de la densité à l'hélium en fonction de la texture des charbons et charbons actifs 118

VI) Conclusions 119

III° PARTIE : Conclusion 121

Appendice 122

I) Niveau constant d'azote liquide 122

II) Bain de mesure à - 78° C pour adsorption d'anhydride carbonique 124

III) Microscopie électronique : Technique employée pour l'obtention de coupes ultra-minces 124

IV) Exemple de calcul de répartition de pores . 125

Références bibliographiques 129

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

ou éventuellement seconde Thèse :

ACTIVITE CATALYTIQUE ET STRUCTURE ELECTRONIQUE

DES SEMI-CONDUCTEURS

Strasbourg, le 17 mars 1969

Le Président du Jury

Signé : J. BYE

Vu et permis d'imprimer

Strasbourg, le 20 mars 1969

LE DOYEN

Signé : J.H. VIVIEN